



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Tomislav Veliki

# **RAZVOJ PRIMARNOG ETALONA TEMPERATURE S NOVOM METODOM PRENOŠENJA SLJEDIVOSTI**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Zagreb, 2011



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# RAZVOJ PRIMARNOG ETALONA TEMPERATURE S NOVOM METODOM PRENOŠENJA SLJEDIVOSTI

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:

Prof.dr.sc Davor Zvizdić

Pristupnik:

Tomislav Veliki, dipl.ing.

Zagreb, 2011.

Podaci za bibliografsku karticu

**UDK: 536.5.081.4 : 681.2.08**

**Ključne riječi:** etalon temperature, ITS-90, usporedbeno umjeravanje

**Znanstveno područje:** TEHNIČKE ZNANOSTI

**Znanstveno polje:** Strojarsvo

**Institucija u kojoj je rad izrađen:**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU, FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

**Mentor rada:** Prof. dr. sc. Davor Zvizdić

**Broj stranica:** 183

**Broj tablica:** 45

**Broj korištenih bibliografskih jedinica:** 123

**Datum obrane:** 03. listopad 2011. g.

**Povjerenstvo:**

dr.sc. Lovorka Gregec Bermanec, doc., Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje

dr. sc. Davor Zvizdić, red. prof., Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje

dr. sc. Damir Ilić, red. prof., Sveučilište u Zagrebu, Fakultet elektrotehnike i računarstva

**Institucija u kojoj je rad pohranjen:**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE  
NACIONALNA I SVEUČILIŠNA KNJIŽNICA  
ZAGREB



## **Zahvala**

Zahvaljujem mentoru Prof.dr.sc. Davoru Zvizdiću koji mi je omogućio provedbu istraživanja u Laboratoriju za procesna mjerenja.

Kolegama iz Laboratorija za procesna mjerenja - Jošku, Lovorki, Alenu i Danijelu zahvaljujem na preuzimanju obveza i pomoći tijekom izrade ovog rada, te posebno na ugodnim trenucima koje smo proveli zajedno.

Naravno, najviše zahvaljujem obitelji i dragim prijateljima koji su me trpjeli tijekom izrade ovog rada.



## Sadržaj

Summary .....	viii
Popis slika.....	ix
Popis tabela .....	xv
Popis oznaka.....	xvii
Popis korištenih kratica .....	xxi
1 Uvodna razmatranja .....	1
1.1 Definicija problema .....	2
1.2 Hipoteza rada .....	3
1.3 Organizacija istraživanja.....	3
2 Teorijske osnove i etaloni temperature.....	7
2.1 Povijesni pregled i relativne temperaturne ljestvice .....	7
2.2 Termodinamička temperatura i realizacija termodinamičke temperaturne ljestvice .....	13
2.3 Međunarodna temperaturna ljestvica (International Temperature Scale ITS-90).....	17
2.3.1 Termodinamičke osnove ITS-90.....	17
2.3.2 Definijske temperaturne fiksne točke .....	22
2.3.3 Praktične izvedbe fiksnih točaka.....	24
2.3.4 Interpolacijski termometri predviđeni definicijom ITS-90.....	28
2.3.5 Definicija ITS-90 .....	31
2.4 Podjela termometara .....	36
3 Teorijske podloge za procjenu mjerne nesigurnosti.....	45
3.1 Procjena standardne mjerne nesigurnosti .....	46
3.2 Proračun standardne nesigurnosti izlazne veličine .....	53
3.3 Određivanje proširene mjerne nesigurnosti .....	54
4 Razvoj etalonskog sustava za ostvarenje temperaturne ljestvice ITS-90 u području od -38,8344 °C do 660,323 °C .....	57
4.1 Postojeći etalon temperature .....	57

<b>4.2</b>	<b>Poticaaj za razvoj primarnog etalona .....</b>	<b>59</b>
<b>4.3</b>	<b>Opis sustava .....</b>	<b>62</b>
4.3.1	Temperaturne fiksne točke korištene u realizaciji ITS-90 .....	62
4.3.2	Interpolacijski termometri.....	68
4.3.3	Sustav za vakumiranje i održanje atmosfere od argona u otvorenim fiksniim točkama .....	70
4.3.4	Otporni mostovi i etalonski otpori.....	71
4.3.5	Temperaturna okruženja za fiksne točke .....	75
<b>4.4</b>	<b>Eksperimentalna procedura realizacije fazne promjene kao dvostruke fazne fronte u temperaturnim fiksnim točkama .....</b>	<b>80</b>
<b>4.5</b>	<b>Razvoj matematičkog modela definicije Međunarodne temperaturene ljestvice ITS-90.....</b>	<b>84</b>
4.5.1	Matematički model određivanje funkcije $W(T_{90})$ u temperaturnoj fiksnoj točki.....	84
4.5.2	Određivanje nesigurnosti realizacije ITS-90 u temperaturnoj fiksnoj točki.....	88
4.5.3	Ostvarenje ITS-90 između fiksnih točaka .....	90
4.5.4	Nesigurnost realizacije ITS-90 između fiksnih točaka.....	90
<b>4.6</b>	<b>Karakteriziranje značajki ulaznih veličina realizacije temperaturene ljestvice .....</b>	<b>92</b>
4.6.1	Relativna promjena otpora vezana uz $D_{Rs/3}$ .....	93
4.6.2	Relativna promjena otpora vezana uz temperaturu etalonskog otpornika $D_{RS/4}$ .....	93
4.6.3	Određivanje očitavanja s otpornog most tijekom mjerenja, $X_t$ i $X_{0.01\text{ }^{\circ}\text{C}}$ .....	94
4.6.4	Ispravak temperature fiksne točke $C_{Xt/1}$ .....	96
4.6.5	Ispravak temperature trojne točke vode $C_{x0.01/1}$ .....	99
4.6.6	Ispravak temperature zbog hidrostatskog stupca otopljenog materijala i hidrostatskog stupca vode, $C_{Xt/2}$ i $C_{x0.01/2}$ .....	101
4.6.7	Ispravak temperature zbog parazitskih toplinskih tokova $C_{Xt/3}$ .....	104
4.6.8	Ispravak temperature zbog parazitskih toplinskih tokova $C_{x0.01/3}$ .....	107
4.6.9	Ispravak zbog samozagrijanja termometra, $C_{Xt/4}$ i $C_{x0.01/4}$ .....	107
4.6.10	Ispravak zbog nesigurnosti i nelinearnosti mosta $C_{Xt/5}$ , $C_{x0.01/5}$ .....	112
4.6.11	Ispravak zbog elektromagnetnih smetnji i efekta izmjenične struje $C_{Xt/5}$ , $C_{x0.01/6}$ .....	113
4.6.12	Ispravak zbog tlaka para ili argona prilikom realizacije fazne fronte u fiksnoj točki, $C_{Xt/7}$ .....	115
4.6.13	Ispravak zbog pada izolacije termometra uslijed kondenzacije $C_{Xt/7}$ .....	116
4.6.14	Procjena nesigurnosti definicije temperaturene ljestvice zbog korištenja različitih devijacijskih funkcija, <i>nejednoznačnost tip 1</i> , $U_{\text{int}/1}$ .....	117
4.6.15	Procjena nesigurnosti definicije temperaturene ljestvice zbog korištenja različitih interpolacijskih termometara, <i>nejednoznačnost tip 2</i> , $U_{\text{int}/2}$ .....	118
<b>5</b>	<b>Rezultati mjerenja eksperimentalnog ostvarenja temperaturene ljestvice u području od -38,8344 °C do 660,323 °C .....</b>	<b>121</b>

<b>5.1</b>	<b>Rezultati mjerenja funkcije <math>W(T_{90})</math> pri eksperimentalnoj realizaciji trojne točke žive, <math>T_{90}=234,3156</math> K.....</b>	<b>122</b>
<b>5.2</b>	<b>Rezultati mjerenja funkcije <math>W(T_{90})</math> pri eksperimentalnoj realizaciji tališta galija, <math>T_{90}=302,9146</math> K.....</b>	<b>127</b>
<b>5.3</b>	<b>Rezultati mjerenja funkcije <math>W(T_{90})</math> pri eksperimentalnoj realizaciji krutišta kositra, <math>T_{90}=505,078</math> K.....</b>	<b>131</b>
<b>5.4</b>	<b>Rezultati mjerenja funkcije <math>W(T_{90})</math> pri eksperimentalnoj realizaciji krutišta cinka, <math>T_{90}=692,677</math> K.....</b>	<b>135</b>
<b>5.5</b>	<b>Rezultati mjerenja funkcije <math>W(T_{90})</math> pri eksperimentalnoj realizaciji krutišta aluminija, <math>T_{90}=933,478</math> K.....</b>	<b>139</b>
<b>5.6</b>	<b>Izračun polinoma devijacijskih funkcija za definiciju ITS-90 između fiksnih točaka.....</b>	<b>143</b>
<b>5.7</b>	<b>Rezultati provednih međulaboratorijskih usporedbi ostvarenja ITS-90 u fiksnim točkama .....</b>	<b>143</b>
5.7.1	EUROMET projekt 820 (EURAMET.T-K4) .....	145
5.7.2	EURAMET.T-K7 .....	147
5.7.3	EURAMET projekt 1127 .....	150
5.7.4	EURAMET Projekt 1144.....	151
5.7.5	EURAMET projekt br. 1167 .....	153
<b>5.8</b>	<b>Diskusija rezultata provedenih usporedbi.....</b>	<b>157</b>
<b>6</b>	<b>Nova metoda prijenosa sljedivosti sa ITS-90 na mjerila temperature .....</b>	<b>159</b>
<b>6.1</b>	<b>Usporedbeno umjeravanje.....</b>	<b>159</b>
<b>6.2</b>	<b>Opis nove metode .....</b>	<b>161</b>
<b>6.3</b>	<b>Rezultati usporedbe nove metode s konvencionalnom metodom.....</b>	<b>163</b>
<b>6.4</b>	<b>Planirani pravci istraživanja .....</b>	<b>168</b>
<b>7</b>	<b>Zaključak.....</b>	<b>173</b>
<b>7.1</b>	<b>Pregled provedenog istraživanja .....</b>	<b>173</b>
<b>7.2</b>	<b>Glavni rezultati rada .....</b>	<b>174</b>
<b>7.3</b>	<b>Mogućnost daljnjeg istraživanja .....</b>	<b>175</b>
	<b>Životopis.....</b>	<b>176</b>
	<b>Literatura:.....</b>	<b>177</b>



## Sažetak

Glavna namjera istraživanja je neovisno ostvarenje Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90 kroz niz temperaturnih fiksnih točaka (trojnih točaka, krutišta i tališta čistih metala) u području od -40 °C do 660 °C, te poboljšanje prenošenja sljedivosti na sekundarne etalone temperature.

Ostvarenje temperaturne ljestvice uključilo je definiranje eksperimentalne metode za umjeravanje etalonskih termometara primarnom metodom, određivanje matematičkog modela umjeravanja i računanja mjerne nesigurnosti za definiciju u temperaturnim fiksnim točkama i za interpolaciju između točaka. Predloženo istraživanje poboljšalo je mjerne mogućnost Laboratorija za procesna mjerenja kao Nacionalnog etalona temperature Republike Hrvatske, te je ostvareno kroz nekoliko znanstvenih i tehnoloških projekata koje je potpomoglo Ministarstvo znanosti i tehnologije.

Rezultati neovisne realizacije ITS-90 eksperimentalno su potvrđeni kroz niz međulaboratorijskih usporedbi sa ekvivalentnima europskim nacionalnim etalonima.

U području prenošenja sljedivosti na sekundarne etalone ispitan je koncept višeuložne fiksne točke, te je eksperimentalno potvrđen pozitivan utjecaj na smanjenje nesigurnosti pri usporedbenom umjeravanju termometara.

Ključne riječi: etalon temperature, temperaturna ljestvica ITS-90, usporedbeno umjeravanje

## Summary

Main goal of investigation is the realization of the International Temperature Scale (ITS-90) using set of the temperature fixed points (triple points, freezing points and melting points of pure metals ) in the range from -40 °C to 660 °C, and improved dissemination of the traceability from realized scale to secondary temperature standards. Realization of the Temperature scale ITS-90 included definition of the experimental method for calibration of primary temperature standards, design of mathematical model for calibration and calculation of the uncertainty of calibration in temperature fixed points and uncertainty of interpolation between fixed points. Proposed investigation improved measurement and calibration capabilities of Laboratory for Process Measurements as Croatian National Temperature Standard, and was supported by Ministry of Science and Technology. Results of calibrations are confirmed through interlaboratory comparisons with other National Measurement Institutes.

In field of dissemination of the scale on secondary standards new concept of multientrance fixed point is investigated, and was found it's particularly positive effect on reducing uncertainties in comparison calibration of thermometers.

Key words: temperature standards, Temperature scale ITS-90, comparison calibration



## Popis slika

Slika 1: Galileov termoskop. Replika prvog terometra sa gradacijom, [7].....	8
Slika 2 Chapiussov termometar iz 1884.g. Termometar je horizontalna cijev punjena vodikom duljine oko jednog metra izrađena od slitine platine i ridija. Na lijevoj strani slike je manomear koji je s termometrom spojen platinskom kapilarom, a s desne strane su kupke za održavanje temperature kupke, preneseno iz [12]. .....	11
Slika 3: Trenutno stanje određivanje Boltzmannove konstante termodinamičkim metodama [22] .....	16
Slika 4: Rezultati mjerenja termodinamičkih temperatura za definiciju ITS-90 u području od -70 °C do 530 °C, [29]. .....	18
Slika 5: Rezultati mjerenja termodinamičkih temperatura spektralnim pirometrom za određivanje definicije ITS-90, [29]. .....	19
Slika 6: Rezultati mjerenja termodinamičkih temperatura (T) prema definicijskom polinomu ITS-90 ( $T_{90}$ ), prema [35]. .....	20
Slika 7 pT dijagram za čistu tvar (u ovom slučaju vodu) i fizička realizacija trojne točke vode. ....	22
Slika 8 Fiksna točka tlaka pare ravnotežnog vodika, [24] . Objašnjenje oznaka u tekstu. ....	25
Slika 9 Fiksna točka za metale. Objašnjenja oznaka u tekstu .....	26
Slika 10 Trojna točka vode u ledenoj kupki, Objašnjenja oznaka u tekstu [24].....	26
Slika 11 Presjek fiksne točka za beskontaktnu termometriju, [24] .....	27
Slika 12 Kapsulni tip platinskog otpornog termometra (CSPRT). Objašnjenje oznaka u tekstu. Preuzeto iz [24]. .....	29
Slika 13 Dvije izvedbe osjetnik štapnog platinskog otpornog termometra (SPRT) nominalnog otpora 25,5 $\Omega$ . Preuzeto iz [24]. .....	29
Slika 14 Shema optičkog pirometra za realizaciju ljestvice, [24].....	30
Slika 15 Prikaz popisa definicijskih fiksnih točaka ITS-90 sa temperaturama koje ostvaruju i područja interpolacije za različite vrste termometara .....	31
Slika 16 Mjerni osjetnik kao prvi dio mjernoga lanca. Oznake na slici su kako slijedi:	37
Slika 17 Podjela ne-električnih kontaktnih termometara, prema [7] .....	38
Slika 18 Podjela električnih kontaktnih termometara, prema [7] .....	39
Slika 19 Podjela bez kontaktnih termometara, prema [7] .....	40
Slika 20 Područje primjene termometara prema [49].....	41
Slika 21 Plinski termometar za realizaciju temperature ljestvice u području 3 K do 24.5 K u institutu NMI, Delft, Nizozemska izvađen iz termostatisane posude. Termometar je tijekom mjerenja montiran u spremniku s tekućim helijem, a umjerava se u tri temperaturene točke, [38]. .....	42
Slika 22 Etalonski platinski otporni termometar (SPRT) Hart Scientific model 5681, serijski broj 1591, korišten za realizaciju temperature ljestvice u LPM-u... ..	42

Slika 23: Pirometar za primarnu realizaciju temperaturne ljestvice od 971 °C do 3000 °C [53] , NMI Delft, Nizozemska. ....	43
Slika 24: Matematički model mjerenja skalarnog tipa .....	46
Slika 25: Matematički model mjerenja vektorskog tipa .....	47
Slika 26: Razdiobe pojedinačnih očitavanja i aritmetičkih sredina.....	48
Slika 27 Prikaz normalne razdiobe prikazan punom crtom i t-razdiobe (Studentove) prikazan crtkano za broj stupnjeva slobode $v_i = 5$ , [56]. ....	49
Slika 28 Pravokutna razdioba sa pripadajućim vjerojatnošću .....	52
Slika 29 Grafički prikaz koeficijenata osjetljivosti funkcije $y=y(x_1, x_2, x_3, \dots x_n)$ .....	53
Slika 30 Trojna točka vode Isotech model E11 .....	64
Slika 31 Trojna točka žive i krutište galija, Isotech model ITL-M-17401 i ITL-M-1772. ....	64
Slika 32 Fotografija otvorenog tip fiksne točke koji se koristi u LPM-u .....	65
Slika 33 Presjek otvorenog tipa fiksne točke. Objašnjenja oznaka u tekstu.....	65
Slika 34 Postupak sastavljanja otvorene fiksne točke .....	68
Slika 35 Etalonski platinski otporni termometri korišteni za interpolaciju temperature između fiksnih točaka. Različite izvedbe osjetnika termometra.....	69
Slika 36 Shema sustava za vakumiranje i i punjenje argonom fiksnih točaka. ....	70
Slika 37 Vakumska pumpa Vacubrand MDR-4, regulator pritiska Druck 615. Priključak elastičnog metalnog crijeva na priрубnicu fiksne točke u termometrijskoj peći. ....	71
Slika 38 Otporni mjerni mostovi ASL F18 .....	72
Slika 39 Shema i način spajanja izmjeničnog otpornog mosta ASL F18, [72] .....	72
Slika 40 Etalonski otpornici Tinsley (model 5685A) i L&N (model 4030N) u uljnoj kupci na 23 °C .....	73
Slika 41 Rezultati mjerenja stabilnosti etalonskog otpora Tinsley 5685A u termostatiranom kućištu Tinsley RWTE1 izvršeni tijekom 30 dana. ....	74
Slika 42 Rezultati mjerenja stabilnosti temperature ulja u kupki za etalonske otpornike, podaci predstavljaju rezultate mjerenja u trajanju 90 dana. ....	75
Slika 43 Presjek kupke za održavanje trojne točke žive. Objašnjenje oznaka u tekstu. ....	76
Slika 44 Temperaturna kućišta zapostizanje i održavanje trojne točku žive, trojne točke vode i tališta galija.....	76
Slika 45 Presjek trozonske termometrijske peći. Objašnjenja oznaka u tekstu.....	77
Slika 46 Termometrijske peći ra realizaciju fazne promjene u otvorenim fiksnim točkama.....	78
Slika 47 Rezultati ispitivanja temperaturnih karakteristika termometrijskih peći za fiksne točke. Srednje temperaturna peč Isotech ITL-M-17703 , prema [74] 79	79

Slika 48 Diskretitacija prostora fiksne točke za numeričko modeliranje procesa skrućivanja. ....	80
Slika 49 Rezultati modeliranja utjecaja temperaturnih gradijenata u termometrijskoj peći na trajanje fazne promjene u otvorenoj fiksnoj točki. ....	80
Slika 50 Presjek realizacije dvostruke fazne fronte u fiksnim točkama, lijevo trojna točka vode (tip E11), desno kositar, cink ili aluminij (tip ITL-M-17669, ITL-M-17671, ITL-M-17672). ....	81
Slika 51 Induciranje početka kristalizacije u fiksnoj točki kositra vađenjem cijelog sklopa iz peći. ....	83
Slika 52 Prikaz ovisnosti temperature taljenja i skrućivanja o udjelu nečistoća [80].	97
Slika 53 Rezultati usporedbe temperature taljenja i skrućivanja fiksne točke aluminija za procjenu standardne nesigurnosti ispravka $C_{xt/1}$ .....	98
Slika 54 Odvajanje kvarcne ampule trojne točke vode sa destilacijske linije u NMI, Delft Nizozemska. Vidljive su dodatne ampule za uzimanje uzorka radi određivanja izotopskog sastava vode. ....	100
Slika 55 Ispravak izmjerene temperature trojne točke zbog hidrostatskog stupca..	103
Slika 56 Rezultati mjerenja temperaturnog profila u fiksnim točkama sa realiziranim faznim promjenama za termometar HartScientific model 5681. Mjerenje se izvodi postupnim spuštanjem termometra u koracima od 2 cm sa početne visine 10cm. ....	106
Slika 57 Zapis mjerenja otpora termometra u fiksnoj točki za određivanje ispravka samozagrijavanja .....	110
Slika 58 Prikaz rezultata mjerenja samozagrijavanja termometra sa 7 struja te ekstrapolacija na $I=0$ mA. ....	111
Slika 59 Prikaz integralne i diferencijalne pogreške otpornog mosta. Glatka linija predstavlja integralnu pogrešku, a pilasta je kombinacija integralne i diferencijalne pogreške, [98]. ....	112
Slika 60 Standardna nesigurnost zbog nejednoznačnosti tip 1 u području od 0,01 °C do 420 °C, prema [107]. ....	117
Slika 61 Standardna nesigurnost zbog nejednoznačnosti tip 3 u području od 0,01 °C do 971 °C, prema [98] .....	118
Slika 62 Grafički prikaz očitavanja s mosta za vrijeme mjerenja: Trojna točka žive ...	123
Slika 63 Grafički prikaz mjerenja u trojnoj točki vode nakon mjerenja u trojnoj točki žive .....	124
Slika 64 Grafički prikaz očitavanja s mosta za vrijeme mjerenja : Talište galija.....	127
Slika 65 Grafički prikaz mjerenja u trojnoj točki vode nakon mjerenja u talištu galija	128
Slika 66 Grafički prikaz očitavanja s mosta za vrijeme mjerenja: Krutište kositra.....	131
Slika 67 Grafički prikaz mjerenja u trojnoj točki vode nakon mjerenja u krutištu kositra .....	132
Slika 68 Grafički prikaz očitavanja s mosta za vrijeme mjerenja: Krutište cinka.....	135

Slika 69 Grafički prikaz mjerenja u trojnoj točki vode nakon mjerenja u krutištu cinka .....	136
Slika 70 Grafički prikaz očitavanja s mosta za vrijeme mjerenja: Krutište aluminija ...	139
Slika 71 Grafički prikaz mjerenja u trojnoj točki vode nakon mjerenja u krutištu aluminija .....	140
Slika 72 Shematski prikaz rasporeda mjerenja u EURAMET.T-K4 regionalnoj međulaboratorijskoj usporedbi .....	146
Slika 73 Rezultati mjerenja za sve sudionike Regionalne ključne usporedbe EURAMET T-K4, [37]. .....	147
Slika 74 Organizacija Regionalne ključne usporedbe EURAMET T-K7 .....	148
Slika 75 Rezultati usporedbe EURAMET T-K7. Izračunate razlike učesnika usporedbe prema etalonu laboratorija NMI-VSL. Lijeva vertikalna crtkana linija predstavlja referentnu vrijednost usporedbe, a desna SI definiciju trojne točke vode. ....	149
Slika 76 Rezultati bilateralne usporedbe EURAMET 1127: temperatura trojne točke žive.....	151
Slika 77 Rezultati bilateralne usporedbe EUROMET 1127: temperatura tališta galija .....	151
Slika 78 Rezultati usporedbe EURAMET 1144: temperatura trojne točke žive.....	152
Slika 79 Rezultati usporedbe EURAMET 1144: temperatura tališta galija.....	152
Slika 80 Rezultati usporedbe EURAMET 1144: temperatura krutišta kositra .....	153
Slika 81 Rezultati usporedbe EURAMET 1144: temperatura krutišta cinka.....	153
Slika 82 Rezultati usporedbe EURAMET 1167: temperatura trojne točke žive.....	154
Slika 83 Rezultati usporedbe EURAMET 1167: temperatura tališta galija.....	155
Slika 84 Rezultati usporedbe EURAMET 1167: temperatura krutišta kositra .....	155
Slika 85 Rezultati usporedbe EURAMET 1167: temperature krutišta cinka.....	156
Slika 86 Promjena izmjerene vrijednosti $R(0,01)$ tijekom usporedbe EURAMET 1144. Vidljiv je efekt termostatisane komore Tinsley na skoku vrijednosti rezultata mjerenja u LPM-u .....	158
Slika 87 Nacrt i prototip VFT-a. Konvencionalni izotermalni blok.....	162
Slika 88 Oscilacije temperature izmjerene u izotermalnom bloku .....	163
Slika 89 Izmjereni radijalni gradijenti u izotermalnom bloku.....	164
Slika 90 Promjene temperature tijekom skrućivanja VFT-a s odmakom $0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	165
Slika 91 Izmjereni radijalni gradijenti u VFT-u za vrijeme skrućivanja s temperaturnim odmakom od $0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	165
Slika 92 Promjene temperature tijekom taljenja VFT-a s temperaturnim odmakom od $0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	166
Slika 93 Izmjereni radijalni gradijenti u VFT-u tijekom taljenja s temperaturnim odmakom od $0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	166

Slika 94 Promjene temperature tijekom skrućivanja i taljenja VFT-a sa temperaturnim odmakom od 1,5 °C .....	167
Slika 95 Izmjereni temperaturni gradijenti tijekom skrućivanja i taljenja VFT-a sa temperaturnim odmakom 1,5 °C .....	167
Slika 96 Predsjednik tvrtke "INSCO" Amparo Velazquez (na slici lijevo) s autorom disertacije koji drži prototip komercijalne VFT .....	170
Slika 97 Presjek potencijalnog komercijalnog VFT-a, kako ga vidi tvrtka „Isotech“. VFT je prikazana položeno radi uštede prostora.....	171



## Popis tabela

Tabela 1: Razlike između definicije ITS-90 ( $T_{90}$ ) i termodinamičkih temperatura (T) sa nesigurnostima (u) prema prijedlogu Radne Grupe 4 za mjerenje termodinamičkih temperatura BIPM-a. ....	21
Tabela 2 Vrijednosti koeficijenta $b_i$ interpolacijske krivulje (8) .....	21
Tabela 3 Vrijednosti koeficijenata $c_i$ interpolacijske krivulje (9).....	22
Tabela 4: Popis definicijskih fiksnih točaka ITS-90. $W_r(t_{90})$ je referentna funkcija za platinski otporni termometar. ....	23
Tabela 5 Interpolacijski termometri .....	28
Tabela 6 Numeričke vrijednosti koeficijenata $A_i$ referentne funkcije $W_r$ , (13). ....	32
Tabela 7 Vrijednosti koeficijenata $C_i$ referentne funkcije $W_r$ , (21).....	35
Tabela 8 Faktor $t_p$ t-razdiobe ovisno o broju stvarnih stupnjeva slobode $\nu_{eff}$ za razine pouzdanosti 68,27%, 95,45% i 99,73% (koje odgovaraju faktoru proširenja kod normalne razdiobe $k=1, 2, 3$ ) .....	55
Tabela 9 Pregled glavnih dijelova postojećeg etalona temperature, [65].....	57
Tabela 10 Najbolje mjeriteljske sposobnosti postojećeg etalona, [68] .....	58
Tabela 11 Pregled međulaboratorijskih usporedbi, sekundarna metoda .....	59
Tabela 12 Temperaturne fiksne točke odabrane za razvoj primarnog etalona temperature sa temperaturama fazne promjene.....	62
Tabela 13 Potpodručja definicije ITS-90 realizirana u LPM-u u sklopu razvoja primarnog etalona.....	62
Tabela 14 Prikaz tehničkih podataka zatvorenih fiksnih točaka.....	64
Tabela 15 Prikaz tehničkih podataka otvorenih fiksnih točaka.....	67
Tabela 16 Prikaz osnovnih karakteristika korištenih termometara.....	69
Tabela 17 Izvod iz specifikacija otpornog mosta ASL F18.....	72
Tabela 18 Specifikacije etalonskih otpornika .....	74
Tabela 19 Tablični prikaz osnovnih dimenzija i područja rada termometrijskih peći. ....	78
Tabela 20 Popis fiksnih točaka, vrijednosti referentne funkcije $W_r$ i parcijalnih derivacija .....	89
Tabela 21 Procjena standardne mjerne nesigurnosti zbog stabilnosti etalonskog otpornika.....	93
Tabela 22 Vrijednost ispravaka temperature fiksne točke i popis međunarodnih usporedbi na temelju kojih je izračunat.....	98
Tabela 23 Vrijednost koeficijenta hidrostatskog tlaka .....	102
Tabela 24 Vrijednosti standardne nesigurnosti $u_{C_{X1/3}}$ ispravka.....	106
Tabela 25 Koeficijent ovisnosti temperature fazne promjene o tlaku [25].....	115

Tabela 26 Temperaturna podpodručja ITS-90 realizirana u LPM-u i potrebne definicijske fiksne točke .....	121
Tabela 27 Vrijednost funkcije $W(T_{90})$ za termometar u trojnoj točki žive, $T_{90}=234,3156$ K. ....	125
Tabela 28 Nesigurnost realizacije ITS-90 u trojnoj točki žive, $T_{90}=234,3156$ K .....	126
Tabela 29 Vrijednost $W(T_{90})$ u talištu galija .....	129
Tabela 30 Nesigurnost realizacije ITS-90 u talištu galija, $T_{90}=302,9146$ K .....	129
Tabela 31 Vrijednost $W(T_{90})$ u krutištu kositra .....	133
Tabela 32 Nesigurnost realizacije ITS-90 u krutištu kositra, $T_{90}=505,078$ K.....	134
Tabela 33 Vrijednost $W(T_{90})$ u krutištu cinka .....	137
Tabela 34 Nesigurnost realizacije ITS-90 u krutištu cinka, $T_{90}=692,677$ K.....	138
Tabela 35 Vrijednost $W(T_{90})$ u krutištu aluminija.....	141
Tabela 36 Nesigurnost realizacije ITS-90 u krutištu aluminija, $T_{90}=933,473$ K.....	142
Tabela 37 Koeficijenti devijacijskih funkcija za interpolaciju između fiksnih točaka .	143
Tabela 38 EURAMET T-K4: Rezultati mjerenja u LPM-u .....	146
Tabela 39 Rezultati mjerenja u LPM-u za EURATMET T-K7 .....	148
Tabela 40 Rezultati usporedbe EUROMET Projekt 1127: temperatura trojne točke žive, .....	150
Tabela 41 Rezultati usporedbe EUROMET Projekt 1127: temperatura tališta galija,	150
Tabela 42 Rezultati usporedbe EURAMET 1144 za LPM .....	152
Tabela 43 Rezultati usporedbe EURAMET 1167 za LPM .....	154
Tabela 44 Prikaz utjecaja zone kontrolirane temperature i etalonskog termometra na ukupnu nesigurnost usporedbenog umjeravanja .....	160
Tabela 45 Potencijalni materijali za izradu VFT-a za više temperature .....	169



## Popis oznaka

Veličina	Jedinica	Opis
$\bar{q}$		aritmetička sredina
$s_p^2$		sastavljena ili skupna procjena varijancije
$s_p$		združeno eksperimentalno odstupanje
$s^2(\bar{q})$		eksperimentalna varijancija srednje vrijednosti
$s(\bar{q})$		eksperimentalno standardno odstupanje srednje vrijednosti
$u^2(x_i)$		procijenjena varijancija pridružena procjeni $x_i$ ulazne veličine $X_i$
$u^2(y_i)$		procijenjena varijancija pridružena procjeni $y_i$ izlazne veličine $Y_i$
$u_c^2(y_i)$		sastavljena varijancija pridružena procjeni $y$ izlazne veličine
$\bar{Y}$		aritmetička sredina vrijednosti izlazne veličine
$\mu_q$		očekivanje srednje vrijednosti razdiobe vjerojatnosti veličine $q$
$L_\lambda(T_{90})$		intenzitet monokromatskog zračenja valne duljine $\lambda$ na temperaturi $T_{90}$
$\lambda$	m	valna duljina zračenja
$Z_j$		normalizirano odstupanje uzorka od srednje vrijednosti
$u_{W(T_{90})}$		nesigurnost realizacije temperaturne ljestvice u temperaturnim fiksnim točkama
$\beta$	Ohm/K	koeficijent promjene otpora etalonskog otpornika s temperaturom
$\Delta H_f$	J/mol	molarna toplina fazne promjene
$\delta T_f$	K	temperaturni interval u kome se odvija 80 % fazne promjene materijala fiksne točke
$a+; a-$		poluširina intervala pojavljivanja određene vrijednosti ulazne veličine
$C$		kritična vrijednost za Grubbsovu metodu testiranja stršećih vrijednosti
$C_{x0.01/1}$		ispravak temperature trojne točke vode, uključuje nečistoće, otopljeni zrak i izotopski sastav vode
$C_{x0.01/2}$		ispravak temperature zbog hidrostatskog stupca vode
$C_{x0.01/3}$		ispravak temperature zbog parazitskih toplinskih tokova

$C_{x0.01/4}$		ispravak zbog samozagrijanja termometra (Jouleova toplina)
$C_{x0.01/5}$		ispravak zbog linearnosti mjernog mosta
$C_{x0.01/6}$		ispravak zbog elektromagnetskih smetnji i efekta izmjenične struje
$C_{x0.01/7}$		ispravak uslijed proboja izolacije termometra zbog kondenzacije
$C_{Xt/1}$		ispravak temperature fiksne točke, podatak iz umjernice ili usporedbe
$C_{Xt/2}$		ispravak temperature zbog hidrostatskog stupca otopljenog materijala
$C_{Xt/3}$		ispravak temperature zbog parazitskih toplinskih tokova
$C_{Xt/4}$		ispravak zbog samozagrijanja termometra (Jouleova toplina)
$C_{Xt/5}$		ispravak zbog nesigurnosti mosta, uključuje nelinearnost
$C_{Xt/6}$		ispravak zbog elektromagnetskih smetnji i efekta izmjenične struje
$C_{Xt/7}$		ispravak zbog tlaka zraka prilikom realizacije fiksne točke
$c_i$		koeficijent osjetljivosti
$c_i$		početna koncentracija nečistoća u tekućoj fazi prilikom fazne promjene
$D_{Rs/3}$		relativna promjena otpora etalonskog otpornika između mjerenja u fiksnoj točki i mjerenja u trojnoj točki vode
$D_{Rs/3}$		relativna promjena otpora etalonskog otpornika između mjerenja u fiksnoj točki i mjerenja u trojnoj točki vode, $D_{Rs/3} = C_{Rs/3} / R_{0s}$
$D_{Rs/4}$		relativna promjena temperature etalonskog otpornika između mjerenja u fiksnoj točki i mjerenja u trojnoj točki vode $D_{Rs/4} = C_{Rs/4} / R_{0s}$
$D_{Rs/4}$		relativna promjena temperature etalonskog otpornika između mjerenja u fiksnoj točki i mjerenja u trojnoj točki vode $D_{Rs/4} = C_{Rs/4} / R_{0s}$
$f$		funkcijski odnos između ulazne i izlazne veličine
$g$	m/s <sup>2</sup>	ubrzanje sile teže
$h$	m	udaljenost termometra od dna fiksne točke
$h_0$	m	visina slobodne površine
$h_{liq0,01}$	m	vertikalna pozicija slobodne površine vode u ampuli trojne točke vode
$h_{liqX}$	m	vertikalna pozicija slobodne površine rastaljenog materijala fiksne točke
$h_{SPRT}$	m	vertikalna pozicija temperaturnog središta osjetnika termometra

$I_1$	mA	prva struja pri mjerenju otpora
$I_2$	mA	druga struja pri mjerenju otpora
$k$		faktor pokrivanja
$k_o$		koeficijent ravnotežne distribucije za nečistoću u materijalu fiksne točke
$L$		duljina atenuacije prijenosa topline
$n$		broj opetovanih opažanja
$N$		broj ulaznih veličina $X_i$
$P$	%	razina povjerenja
$p_0$	Pa	normalni atmosferski tlak
$p_{izmj}$	Pa	izmjereni tlak u fiksnoj točki
$q$		slučajna veličina koju opisuje razdioba vjerojatnosti
$R$	J/KgK	plinska konstanta
$r(x_i, x_j)$		procijenjeni koeficijent korelacije
$R_{0s}$	Ohm	otpor etalonskog otpornika iz umjernice
$s$		standardno odstupanje
$S_{W(T_{90})}$		rasipanje ponovljenih mjerenja funkcije $W(T_{90})$
$T$	K	termodinamička temperatura (definirana Termodinamičkom temperaturnom ljestvicom)
$T_0$	K	temperatura fazne promjene čiste tvari materijala fiksne točke
$T_{68}$	K	temperatura definirana Međunarodnom temperaturnom ljestvicom ITS-68
$T_{90}$	K	temperatura definirana Međunarodnom temperaturnom ljestvicom ITS-90
$t_{90}$	°C	temperatura definirana Međunarodnom temperaturnom ljestvicom ITS-90 izražena u stupnjevima Celzijusa
$T_{kup}$	K	temperatura kupke s etalonskim otpornikom
$T_{okol}$	K	temperatura okruženja fiksne točke
$tp(v)$		t-faktor iz Studentove razdiobe

$T_{\text{umj}}$	K	temperatura na kojoj je umjeren etalonski otpornik
$U$		proširena nesigurnost procjene $y$ izlazne veličine $Y$
$u(q)$		standardna nesigurnost A-vrste
$u(x_i)$		standardna nesigurnost procjene $x_i$
$u(x_i, x_j)$		procijenjena kovarijancija procjena $x_i$ i $x_j$
$u(y_i)$		standardna nesigurnost procjene $y_i$
$uc$		sastavljena standardna mjerna nesigurnost
$uc(y)$		sastavljena standardna nesigurnost procjene $y$
$u_{\text{int}}$		nesigurnost definicije temperaturne ljestvice na temperaturi $T_{90}$
$u_{\text{int}/1}$	mK	<i>nejednoznačnost tip 1</i> , nesigurnost definicije temperature uslijed korištenja različitih devijacijskih funkcija za isti termometar na istoj temperaturi
$u_{\text{int}/3}$	mK	<i>nejednoznačnost tip 3</i> , nesigurnost definicije temperature zbog korištenja različitih etalonskih termometara
$\nu$		broj stupnjeva slobode
$\nu_{\text{eff}}$		stvarni broj stupnjeva slobode
$W(T_{90})$		omjer izmjerenog otpora platinskog termometra na temperaturi $T_{90}$ i na temperaturi trojne točke vode
$W_r(T_{90})$		vrijednost definicijske funkcije ITS-90 za etalonske platinske otporničke termometre za temperaturu ( $T_{90}$ )
$X_{0.01\text{ }^{\circ}\text{C}}$		očitanje s otpornog mosta tijekom mjerenja u trojnoj točki vode
$X_t$		očitanje s otpornog mosta tijekom mjerenja u fiksnoj točki
$x_i$		procjena $i$ -te mjerene ulazne veličine
$X_i$		$i$ -ta mjerena ulazna veličina
$y$		procjena mjerene izlazne veličine $Y$
$Y$		mjerena izlazna veličina
$y_i$		procjena mjerene veličine $Y_i$ kada se određuju istim mjerenjem više mjerenih veličina
$\eta$		učinkovitost procesa

## Popis korištenih kratica

Skraćenica ili naziv	Značenje
AGT	Acoustic Gas Thermometer (Akustični plinski termometar)
BIPM	Bureau International des Poids et Mesures (Međunarodni ured za utege i mjere)
CCT	Comité consultatif de thermométrie (Savjetodavni odbor za termometriju)
CGPM	Conférence Générale des Poids et Mesures (Opća konferencija za utege i mjere)
CIPM	Comité international des poids et mesures (Međunarodni odbor za utege i mjere)
CSPRT	Capsule Platinum Resistance Thermometer (Kapsulni etalonski platinski otpornički termometar)
CVGT	Constant Volume Gas Thermometer (Plinski termometar konstantnog volumena)
DakkS	Deutsche Akkreditierungsstelle (Njemačka akreditacijska služba)
DBT	Doppler-Broadening Thermometry (Termometar s Dopplerovim pomakom)
DCGT	Dielectric-Constant Gas Thermometer (Plinski termometar dielektrične konstante)
DKD	Deutsche Kalibrierdienst (Njemačka akreditacijska služba, sada DakkS)
DZM	Državni zavod za mjeriteljstvo
EA	European co-operation for Accreditation (Europska suradnja na akreditaciji)
EURAMET	European Collaboration in Measurement Standards (Suradnja nacionalnih mjeriteljskih ustanova u Europi)
FSB	Fakultet strojarstva i brodogradnje
GUM	Guide to The Expression of Uncertainty in Measurements (Upute za iskazivanje mjerne nesigurnosti)
HMI	Hrvatski mjeriteljski institut
HT-SPRT	High Temperature Standard Platinum Resistance Thermometer (Visokotemperaturni etalonski platinski otpornički termometar)

I(P)TS	International Practical Temperature Scale (Međunarodna (praktična) temperaturna ljestvica)
IAEA	International Atomic Energy Agency (Agencije za atomsku energiju)
INRIM	Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica
ISO	International Organisation for Standardization (Međunarodna organizacija za normizaciju)
ITS-90	International Temperature Scale from 1990. (Međunarodna temperaturna ljestvica prihvaćena 1990. g. )
K	Krutište
LPM	Laboratorij za procesna mjerenja
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMI	Nacionalni mjeriteljski institut (National Metrology Institute)
NPL	National Physical Laboratory
OIML	Organization Internationale de Métrologie Légale (Međunarodna organizacija za zakonsku metrologiju)
PT	točka plinskog termometra
PTB	Physikalisch Technische Bundesanstalt (Njemački nacionalni metrologijski institut)
QSCR	Quasi-Spherical Cavity Resonators (Termometer s rezonantnom sfernom šupljinom)
RH	Republika Hrvatska
RIGT	Refractive Index Gas Thermometry (Plinski termometar indeksa loma)
SI	International System of Units (Međunarodni sustav jedinica)
SPRT	(Standard Platinum Resistance Thermometer) (Štapni etalonski platinski otpornički termometar)
T	talište
TP	tlak pare (vrelište)
TRT	Total Radiation Thermometry (Termometar ukupnog zračenja)
TT	trojna točka

VFT	Višeuložna fiksna točka
VIM	International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (Međunarodni rječnik osnovnih i općih naziva u metrologiji)
V-SMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water





## 1 Uvodna razmatranja

*“We think our reported value is good to 1 part in 10 000: we are willing to bet our own money at even odds that it is correct to 2 parts in 10 000. Furthermore, if by any chance our value is shown to be in error by more than 1 part in 1000, we are prepared to eat the apparatus and drink the ammonia.”*

Dr. C.H.Meyers, NBS (National Beaureau of Standards, danas NIST- National Institute of Standards), u originalnoj verziji rezultata mjerenja toplinskog kapaciteta amonijaka [1], prema [2]. Urednički kolegij NBS-a je tu rečenicu izbacio te je ostala zabilježena samo anegdotalno [3], [4].

Provedeno istraživanje u kontinuitetu je sa dosadašnjim istraživanjima eksperimentalnih postupaka u prijenosu sljedivosti mjerila temperature u Laboratoriju za procesna mjerenja kao Nacionalnom etalonu temperature Republike Hrvatske. Istraživanja u području ostvarivanja Temperaturne ljestvice ITS-90 i prenošenja na mjerila temperature provedena su kroz slijedeće znanstvene i tehnološke projekte uz potporu Ministarstva znanosti i tehnologije:

- Znanstveni projekt broj: 0120 007 (1996. g): „Razvoj nacionalnog etalona temperature“, voditelj prof.dr.sc Davor Zvizdić
- Znanstveni projekt broj: 0120 028 (2003. g): „Razvoj nacionalnog etalona temperature“, voditelj prof.dr.sc Davor Zvizdić
- Znanstveni projekt broj: 120-000000-3322 (2008. g): „Razvoj nacionalnog etalona temperature“, voditelj prof.dr.sc Davor Zvizdić
- Tehnologijski projekt TP-02/0120-15 (2002. g.): „Mjerni sustav za ispitivanje termpara“.

Temperaturna ljestvica ITS-90 definirana od strane Međunarodnog ureda za mjere i utege (BIPM) bazira se na temperaturnim fiksnim točkama (trojne točke, krutišta i tališta najčišćih materijala) i primarnim interpolacijskim termometrima, a nezavisno se realizira pri nekoliko europskih instituta. Dosadašnja metoda osiguranja sljedivosti mjerila temperature bila je sekundarnog tipa a zasnivala se na umjeravanju prijenosnih etalona u Institutu PTB u Berlinu, te prijenosu sljedivosti na radne etalone i mjerila u Republici Hrvatskoj metodom usporedbenog umjeravanja u zonama kontrolirane temperature (kupke, termometrijske peći, toplinske cijevi, fluidizirane kupke i kalibracijski blokovi). LPM je razvio eksperimentalne metode za umjeravanje etalona u izotermalnim zonama, te je dokazao sposobnost umjeravanja etalona sa ukupnim nesigurnostima na razini do 100 mK. Ograničavajući faktor za postizanje manjih nesigurnosti je utjecaj temperaturnih gradijenata u izotermalnom bloku koji sudjeluje u ukupnoj sastavnici nesigurnosti sa 60 do 90%.

Provedenim istraživanjima učinjen je iskorak u smanjenju nesigurnosti umjeravanja u djelujući na dva pravca. Eksperimentalno ostvarivanje Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90 u području od -40 °C do 660 °C koje je elaborirano u disertaciji, osiguralo je mogućnost umjeravanja primarnih etalona temperature te smanjila

nesigurnost interpolacije unutar temperaturnog područja. Uspješnost neovisnog ostvarenja potvrđena je kroz niz međunarodnih laboratorijskih usporedbi.

Metoda koja koristi kupke ili izotermalne blokove u prijenosu sljedivosti sa primarnih etalona na mjerila temperature usporedbeno je ispitana s potpuno novim konceptom višeuložne fiksne točke (VFT). Koncept se zasniva na korištenju fazne transformacije čistih metala i slitina za smanjenje gradijenata u zoni umjeravanja čime bi se direktno smanjila nesigurnost prenošenja temperature ljestvice.

## 1.1 Definicija problema

Međunarodna temperaturna ljestvica (*International Temperature Scale*) ITS-90 iz 1990. g. predstavlja najbolju aproksimaciju termodinamičke (apsolutne) temperature ljestvice, koja se periodički poboljšava (ITS 1927., ITS 1948., ITS 1968., ETP/PTS 1990. g. te 2000.g. za područje ispod 13 K) sukladno mogućnostima određivanja termodinamičke temperature.

BIPM u definiciji ljestvice ITS-90 propisuje temperature fiksne točke u području od 0,65 K do 1358 K (-272,5 °C do 1085 °C), a čije su temperature izmjerene najtočnijim termodinamičkim metodama, te ljestvicu dijeli u nekoliko područja za koje propisuje interpolacijska sredstva i matematički model za interpolaciju između fiksnih točaka. Na taj način osigurava se međunarodna usporedivost i kompatibilnost temperaturnih mjerenja. Instituti koji ostvaruju ITS-90 prema smjernicama BIPM-a, u pravilu nacionalni etaloni temperature, ostvaruju temperaturnu ljestvicu koristeći u potpunom ili djelomičnom području, pridružujući pri tome nesigurnosti ostvarenja temperature ljestvice.

Cilj je lokalnog ostvarenja temperature ljestvice pružiti sljedivost za sve korisnike na području države na ekonomičan način u smislu ljudskih, materijalnih i vremenskih resursa. Aktualni istraživački problem pri ostvarenju temperature ljestvice je definicija eksperimentalnih metoda za specifična temperaturna područja i specifična interpolacijska sredstva, modeliranja matematičkog modela umjeravanja te metode procjene mjerne nesigurnosti samog ostvarenja. Budući da je ostvarenje u svakoj državi odvojeni eksperiment, punovrijednost osvarenja postiže se međulaboratorijskim usporedbama sa ekvivalentnim nacionalnim laboratorijima te podudarnost rezultat mora biti unutar granica mjerne nesigurnosti.

U temperaturnom području od -40 °C do 660 °C koje je predmet ove disertacije, BIPM propisuje etalonski platinski otpornički termometar kao interpolacijsko sredstvo, te slijedeće definicijske fiksne točke: trojnu točku žive (-38,834 °C), trojnu točku vode (0,01 °C), talište galija (29,764 °C), krutište indija (156,598 °C), krutište kositra (231,928 °C), krutišta cinka (419,527 °C) te krutišta aluminija (660,323 °C).

Dosad uspješno primjenjeni eksperimenti za ostvarenje ITS-90 spominju kao izvore nesigurnosti nečistoću materijala fiksne točke, nelinearnost otporničkog mosta, utjecaj etalonskog otpornika, samozagrijanje termometra tijekom umjeravanja, temperaturnu stabilnost okruženja fiksne točke, a utjecaj svake sastavnice eksperimentom se procjenjuje i pridružuje mu se mjernu nesigurnost.

Prenošenje sljedivosti sa ostvarene temperature ljestvice na mjerila temperature predstavlja komplementarni problem samoj realizaciji. Za interpolaciju između fiksnih točaka ITS-90 u temperaturnom području -40 °C do 660 °C koriste se samo etalonski platinski otpornički termometri, za koje se eksperimentom potvrđuje da mogu sa

dovoljno malim odstupanjem pratiti referentne polinome propisane definicijom ljestvice. U nekoliko pokušaja predloženo je da se industrijski platinski otpornički termometri umjeravaju direktno u fiksnim točkama, te se tako izbjegne jedan korak u prijenosu sljedivosti kako bi se smanjila nesigurnost umjeravanja, no pokazalo se da fiksne točke na prevelikom temperaturnom razmaku pa između točaka dolazi do velikih odstupanja industrijskih termometara. Iz tog razloga ITS-90 se prenosi na termometre usporedbenim umjeravanjem u većem broju bliskih točaka te računanjem krivulje ovisnosti temperatura-otpor za svaki termometar.

Zona kontrolirane temperature tijekom umjeravanja osigurava aksijalnu, radijalnu i vremensku stabilnost temperature. Najčešće korištene zone su kupke, termometrijske peći, toplinske cijevi i fluidizirane kupke. U zonama kontrolirane temperature koriste se izotermalni blokovi od metala ili keramike dobre toplinske vodljivosti, osim pri metodi toplinske cijevi gdje se koristi fazna promjena za smanjenje temperaturnih oscilacija. Uspješnost izvedbe zone kontrolirane temperature ovisi o izmjerenim aksijalnim i radijalnim gradijentima unutar izotermalnog bloka, te vremenskoj stabilnosti temperature za vrijeme umjeravanja. Manji radijalni i aksijalni gradijenti te manje oscilacije temperature osiguravaju manje nesigurnosti u prenošenju temperature ljestvice. Zahtjev za malu nesigurnost u izotermalnom bloku povlači male toplinske tokove i vrlo preciznu automatiku upravljanja grijačima, što je kontradiktorno sa zahtjevom na ekonomiku umjeravanje jer rezultira vrlo dugim periodom stabilizacije na određenoj temperaturi te visokim troškovima opreme. Dosadašnji laboratorijski sustavi idu u smjeru optimizacije automatike grijača za ekonomski prihvatljive kalibracijske peći dopuštajući veću nesigurnost zbog gradijenata ili razvoja metode umjeravanja u toplinskoj cijevi koja omogućuje male temperaturne gradijente uz značajne finacijske uloge.

Koncept višeuložne fiksne točke zamišljen je da koristi faznu promjenu za osiguranje temperaturne stabilnosti prilikom umjeravanja uz zadržavanje vremenske i finacijske ekonomičnosti metode izotermalnog bloka.

## **1.2 Hipoteza rada**

Cilj ove disertacije je eksperimentalno ostvariti Temperaturnu ljestvicu ITS-90 u području od  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ , potvrditi uspješnost ostvarenja međulaboratorijskim usporedbama, te predložiti novi koncept za prijenos sljedivosti sa realizirane temperaturne ljestvice na mjerila temperature sa nesigurnostima na razini metode toplinske cijevi uz ekonomsku prihvatljivost na razini metode izotermalnog bloka.

Hipoteza rada je da je moguće sa razvijenim postupcima, postojećim setom fiksnih točaka, toplinskim izvorima i sa razvijenom programskom podrškom za akviziciju mjernih podataka realizirati ITS-90 uz nesigurnosti do 10 mK, te da će novi koncept višeuložne fiksne točke korištenjem fazne promjene osigurati temperaturnu homogenost pri prijenosu temperature na etalone nižeg ranga bolju za red veličine od dosad korištenih metoda.

## **1.3 Organizacija istraživanja**

Istraživanja u sklopu disertacije teorijskog su i eksperimentalnog karaktera te su provedena u Laboratoriju za procesna mjerenja pri Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Teorijski dio sastojao se od definiranja eksperimentalne metode za ostvarenje temperaturne ljestvice ITS-90, izrade matematičkog modela umjeravanja

u fiksnim točkama i interpolacije između fiksnih točaka, identifikacije i proračuna sastavnica mjerne nesigurnosti ostvarenja ITS-90 te sastavljanju protokola za međulaboratorijske usporedbe. Eksperimentalni dio sastojao se od odabira komponenti, sastavljanja i karakterizacije etalonske mjerne linije za ostvarenje ITS-90, sastavljanja vakumskog sustava za kontrolu atmosfere u otvorenim fiksnim točkama, probnih mjerenja u svakoj fiksnim točaka, eksperimentalnom utvrđivanju koeficijenata osjetljivosti utjecajnih veličina u matematičkom modelu umjeravanja, projektiranju, izradi i karakterizaciji višeuložne fiksne točke te usporedbi rezultat sa metodom izotermalnog bloka.

Istraživanje je izvedeno u nekoliko sukcesivnih faza.

U prvom dijelu istraživanja izvršen je odabir fiksnih točaka odgovarajuće čistoće na temelju zahtjeva o traženim konačnim nesigurnostima ostvarenja temperature ljestvice ITS-90. Za ostvarenje su odabrane zatvorene fiksne točke žive, vode i galija, dok su za ostvarenje tališta kositra, cinka i aluminijske korištene otvorene fiksne točke. Projektiran je i izrađen sustav za vakumiranje i punjenje argonom otvorenih fiksnih točaka, te sustav za održavanje tlaka argona tijekom mjerenja. Odabrane su pogodne termometrijske kupke i peći koje će služiti za postizanje temperatura krutišta i tališta fiksnih točaka.

U drugom dijelu istraživanja karakterizirane su temperature zone odabranih kupki i peći koristeći otporničke termometre i otporničke mostove, te po potrebi modificirani i poboljšani upravljački sustavi na kupkama i pećima. Sustav za održavanje tlaka u fiksnim točkama ispitivan je te je umjeren regulator pretlaka. Nakon toga pristupljeno je probnim realizacijama faznih promjena fiksnih točaka (trojnih točaka, tališta i krutišta) s ciljem da se fazne fronte održe kroz 6 – 8 sati na svakoj fiksnoj točki. Izvršena je temperaturna karakterizacija kupke za fiksne otpornike te izračunat utjecaj nestabilnosti kupke na rezultat mjerenja, test utjecaja spojnih kablova i elektromagnetskih smetnji na rezultate mjerenja, test uronjenja termometra u fiksnu točku, test samozagrijanja termometra, utjecaj temperaturnog okruženja na vrijednost platoa te praćena obnovljivost fazne promjene prilikom svake realizacije.

U trećoj fazi definirana je eksperimentalna metoda i postupci za eksperimentalnu realizaciju temperature ljestvice. Na temelju spoznaja o utjecajnim veličinama i njihovoj međupovezanosti proučenim u drugoj fazi istraživanja definiran je matematički model procjene mjerne nesigurnosti za realizaciju Međunarodne temperature ljestvice ITS-90 u fiksnim točkama, te način izračuna koeficijenata devijacijske funkcije za interpolaciju između fiksnih točaka. Predstavljen je matematički model izračuna nesigurnosti za definiciju ITS-90 u fiksnim točkama i za interpolaciju između točaka.

Četvrta faza sastojala se od ostvarenja temperature ljestvice u segmentima od trojne točke žive do tališta galija, te od trojne točke vode do krutišta aluminijske. Umjeren je veći broj termometara te su za svaki izračunati koeficijenti za odstupanje od referentnog polinoma koristeći matematički model razvijen u trećoj fazi. Svakom umjeravanju pridružena je odgovarajuća mjerna nesigurnost. Rezultat neovisnog ostvarenja ITS-90 u Laboratoriju za procesna mjerenja uspoređen su sa rezultatima u ekvivalentnim nacionalnim mjeriteljskim institutima pomoću prijenosnih etalona.

Peta faza sastojala se od projektiranja, izrade i karakteriziranja višeuložne fiksne točke, VFT. Za potrebe ispitivanja izrađena je višeuložna fiksna točka punjena živom koja je korištena u odsjeku za tlak LPM-a. Testiranjem radijalnih i aksijalnih gradijenata u zoni umjeravanja te stabilnosti temperature izmjereno je poboljšanje od

reda veličine u odnosu na konvencionalnu metodu. Na temelju praktičnog iskustva u radu s VFT-om izvučeni su zaključci o mogućim poboljšanjima pri izradi i korištenju budućih VFT-a.

Predloženi su materijali (čisti metali i slitine) za punjenje serije višeuložnih fiksnih točaka.

Na kraju rada na temelju provedenih istraživanja predstavljeni su zaključci i smjernice za moguća poboljšanja u realizaciji i prenošenju sljedivosti temperaturne ljestvice.



## 2 Teorijske osnove i etaloni temperature

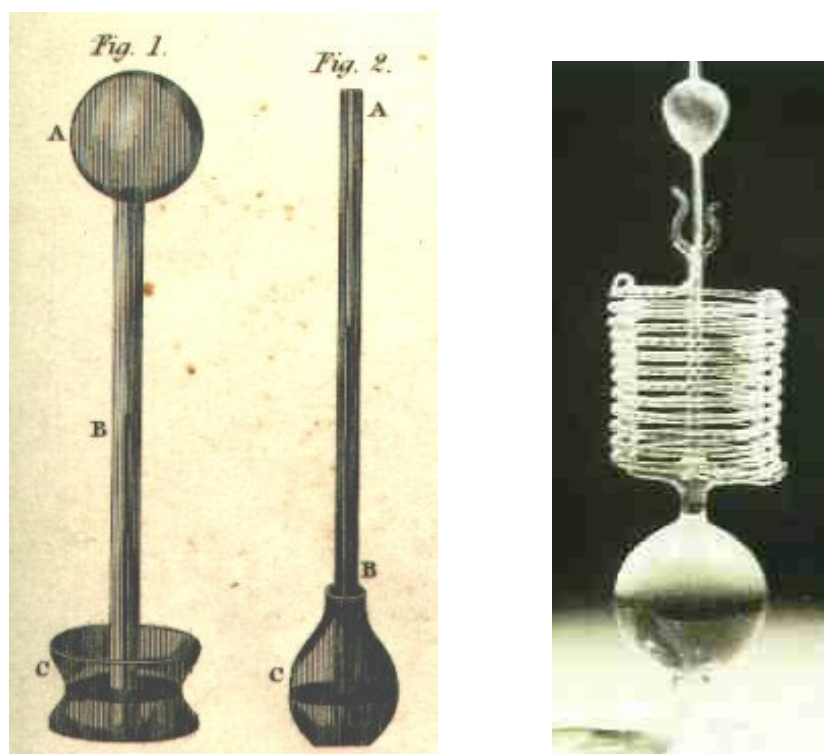
### 2.1 Povijesni pregled i relativne temperaturne ljestvice

„Temperatura tijela je toplinsko stanje, a pokazuje sposobnost tijela da predaje toplinu drugim tijelima“.

I prije nego je tu definiciju izrekao škotski fizičar James Clerk Maxwell, čovjek je prirodno težio da osjet temperature stupnjuje i pridruži mu ljestvicu.

U antičkoj Grčkoj temperaturu prvi put na sustavan način spominje Aristotel u svom kapitalnom djelu *Meteorologica* (iz 350. g. pr.ne), gdje uz ostalo opisuje materiju i meteorološke fenomene kao različite omjere četiri osnovna elementa (vatra, zrak, voda i zemlja). Aristotelova teorija utjecala je tako na sve znanstvenike nakon toga, te je i grčki liječnik Galen prvu zabilježenu temperaturnu ljestvicu pokušao prikazati kroz dualizam. U svojim zapisima iz 170. g. opisuje ljestvicu koja ima neutralnu temperaturu u mješavini jednakih omjera leda i vode, te četiri stupnja hladnoće i četiri stupnja vrućine, s time da se neutralna temperatura mijenja s zemljopisnom širinom, [5]. Koncept koji se oslanja na kvalitativno promatranje te tumačenje procesa kroz suprotstavljenost dvaju ili više elemenata zadržao se do pojave termometara koji su uspjeli dokazati da se radi u istom svojstvu u različitoj količini, što je prvi ostvario kroz sistematske eksperimente Galileo Galilei.

U literaturi je zabilježeno da je prvi termometar s svrhom napravio Galileo Galilei između 1592. g. i 1603. g, [6], [5]. Taj instrument zapravo je bio staklena kugle iz koje je izlazila duga cjevčica. Ako se staklena kugla zagrijava, te se vrh cjevčice uroni u obojenu tekućinu i kugla se ohladi tekućina će biti usisana u kapilaru. Na takvom instrumentu (*termoskopu*, jer originalno nisu postojale oznake na kapilari), visina stupca tekućine bila je funkcija temperature, te je također bila i funkcija tlaka okolišnjeg zraka (*barotermoskop*). Termometar u današnjem smislu riječi je nastao kada je talijanski liječnik Santorio Santorre 1612. dodao gradaciju na termoskop, te zatvaranjem stupca tekućine od okolišnjeg tlaka, što je prvi napravio Vojvoda Ferdinand drugi Toskanski 1654. g.



**Slika 1: Galileov termoskop. Replika prvog terometra sa gradacijom, [7]**

Tokom 17. stoljeća mjerenje temperature (u prvom redu mjerenje okolišnje temperature i čovjekove tjelesne temperature ) postalo je često pa se pojavila potreba za uspostavom temperaturnih ljestvica sa fiksnim ponovljivim temperaturama i linearnom podjelom između njih, kako bi se temperature očitane na različitim termometrima mogle usporediti. Prvi koji je pokušao standardizirati termometre i odredio jednu fiksnu točku je bio britanski fizičar Robert Hooke 1664. g u svom djelu „Metoda postizanja temperaturne ljestvice“ [8], u kojem propisuje da je „svaki stupanj na skali jednak 1/500 volumena fluida kojim je punjen termometar“. Temperaturna ljestvica protezala se od -7 stupnjeva što je predstavljalo „izuzetnu hladnoću“ do +13 stupnjeva što je odgovaralo temperaturi izuzetno vrućeg dana. S takvim termometrima počelo je doba praćenja meteoroloških pojava, jer analizom sačuvanih zapisa o temperaturi krajem sedamnaestog stoljeća sa Sveučilišta Gersham pokazuje prosječno slaganje između dva različita termometra unutar 1,5 °C [5]. Hookeovi termometri su bili složeni za izradu, pa se pojavila potreba uvođenja dvije temperaturne fiksne točke između kojih bi svaki termometar mogao pokazivati temperaturu. Prijedlog H. Fabria iz Leide (1669. g.) sa temperaturom snijega i temperaturom najtoplijeg ljetnog dana nije uhvatio maha, kao i onaj Carla Rinaldija iz 1693. g. sa ledištem i vrelištem vode. Isaac Newton je uz ostalo izrađivao i termometre te je za punjenje termometra koristio laneno ulje, a područje između vrelišta i ledišta vode podijelio na 33 stupnja, no upotreba takvih termometara nije našla širu primjenu. Veći odjek imao je rad Danskog astronoma Ole Roemera koji je za kompenzaciju promjena svojstava astronomskih instrumenata zbog varijacije temperature modificirao Newtonovu ljestvicu zamijenivši laneno ulje sa rakijom komovačom koristeći kao bojilo šafranov cvijet, te produžio ljestvicu ispod ledišta vode, tako da je ledištu pripisao vrijednost 6.5 Roe, a ledištu 60 Roe [9], [10]. Kasnije je iz praktičnih razloga umjesto vrelišta vode uveo temperaturu ljudske krvi kao 22,5



Roe. Roemerovu ljestvicu je modificirao Daniel Gabriel Fahrenheit, koji je 1708. g. posjetio Roemera. Nezadovoljan korištenjem nepraktičnih razlomaka temperature (jer je svaki stupanj na Roemerovoj skali odgovarao otprilike  $1,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), podijelio je svaki stupanj Roemera na četiri dijela, te podesio numeričke vrijednosti fiksnih točaka tako da je ledište vode na 32 stupnja, a temperatura u ustima ili potpazušju zdravog čovjeka na 96 stupnjeva. U to vrijeme to su bili praktični brojevi jer dekadski sustav još nije bio dominantan, [11]. Dodao je još dvije fiksne točke, 0 stupnjeva za tada najnižu umjetno postizivu temperaturu (mješavina leda i soli) te 600 stupnjeva za vrelište žive. Fahrenheit je prihvatio ideju Edmonda Halleyja iz 1692. g. i zamijenio rakiju komovaču sa živom 1714. godine, što je uvelike pridonijelo linearnosti skale i ponovljivosti mjerenja, te su ubrzo termometri punjeni živom prozvani Fahrenheitovi termometri. Nakon smrti Daniela Fahrenheita 1736. g. ljestvica je opet modificirana, tako da su kao fiksne točke određene vrelište i ledište vode na 32 F i 212 F, te je taj oblik poznat i danas. Iste fiksne točke koristio je i Rene Antoine Ferchault de Reamur u svojoj ljestvici iz 1732. g., uz mješavinu alkohola i vode kao medija te 80 podjela između fiksnih točaka. Reamurova ljestvica je službeno prihvaćena širom Europe osim u Engleskoj i Skandinaviji, i bila je u potrebi sve do 1790. g.

Otprilike istovremeno s Fahrenheitom razvojem termometara bavio se i Guillame Amontons, koji je postavio koncept plinskog termometra konstantnog volumena 1702. g. Kao radni medija koristio je zrak i zaključio da je omjer tlakova plinskog termometra najtoplijeg dana  $p_1$  prema najhladnijem danu  $p_2$  u Parizu iznosi:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{6}{5}$$

Iz rezultata eksperimenata zaključio je da smanjenjem temperature na otprilike  $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$  volumen zraka u njegovom termometru bio sveden na nulu. Predložio je prvu apsolutnu temperaturnu ljestvicu koja bi imala samo jednu fiksnu točku a temperatura bi bila proporcionalna prema tlaku termometra.

Termometri su u to vrijeme bili široko prihvaćeni samo za praćenje meteoroloških prilika, pa je korištenje temperaturnih ljestvica koje na niskim temperaturama prelaze u negativne stupnjeve bilo nepopularno (kao što negativni brojevi nisu bili rašireni kao koncept). Tako je koristeći iste fiksne točke kao i prethodnici, Joseph DeLisle predložio ljestvicu koja je imala 0 stupnjeva na vrelištu vode i 150 stupnjeva na ledištu vode, te je bila iznimno popularna u carskoj Rusiji. Sličan pristup imao je i švedski astronom Anders Celcius 1742. g., koji je podijelio ljestvicu između vrelišta i ledišta vode na 100 centigrada, pri čemu ljestvica počinje na vrelištu i po potrebi seže do niskih temperatura bez korištenja negativnog predznaka. Celzijus je prvi propisao atmosferski tlak pri kome se određuje vrelište vode, te je stoga njegova ljestvica postala vrlo ponovljiva i široko prihvaćena. Ubrzo nakon smrti Celziosa M. Stroemer i Linneaus predlažu da ljestvica ima 0 stotih podjeljaka na ledištu vode i 100 stotih podjeljaka na vrelištu, te je to oblik u kojem je i danas koristimo.

Za potrebe mjerenja temperatura viših od tališta stakla u proizvodnji keramike koristili su se glineni komadi koji bi se stezali i mijenjali oblik tijekom pečenje ovisno o temperaturi. Za potrebe preciznijih mjerenja J. G. F. Schmidt predlaže 1805. g. *platinski pirometar*, što je u stvari rudimentarni plinski termometar konstantnog volumena. Koncept je komercijalizirao James Princep 1827. godine, te predložio temperaturnu ljestvicu koja bi imala 100 stupnjeva između tališta zlata i platine [12].

Njegov rad nastavio je Puillot, tada suradnik Ureda za mjere i utege, koji usput za mjerenje visokih temperatura predlaže i *magnetni pirometar*, zapravo termopar željezo-platina, te Pierre Chapuis koji razvija koncept termometra konstantnog volumena za niske temperature [12].

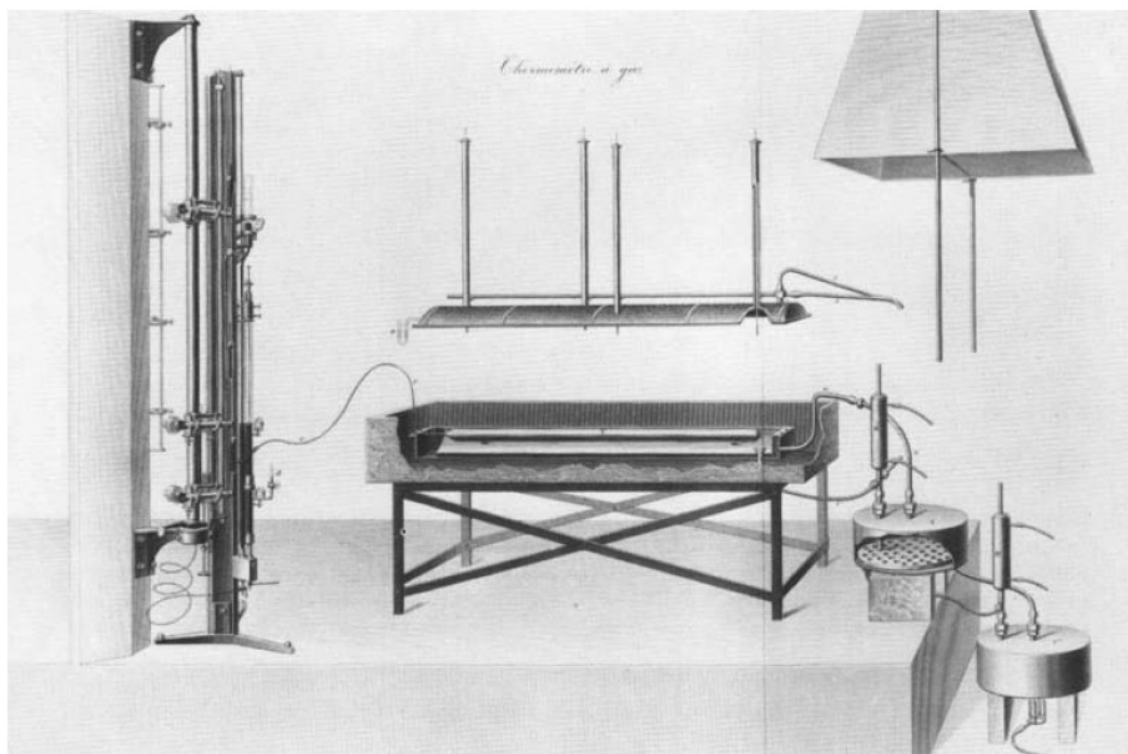
Za otkriće termopara zaslužan je Thomas Johann Seebeck koji je 1821. g. otkrio da bilo koji vodič izložen temperaturnom gradijentu generira termonapon.

William Thompson, poznatiji kao Lord Kelvin u svom članku „O apsolutnoj temperaturnoj ljestvici“ iz 1848. g. predlaže temperaturnu ljestvicu koja bi imala nultu točku na „beskonačnoj hladnoći“ i eksperimentom zaključuje da bi toj točki odgovarala temperatura od  $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$  (tada centigrada). Da bi se odredila metrika temperaturne ljestvice, potrebna je još jedna fiksna temperatura, a Kelvin je predložio da to bude ledište vode (uz zadržavanje centigradnog sustava).

Ovisnost promjene otpora metalnih vodiča s temperaturom prvi opisuje Humphry Davy 1821. g. a praktičnu primjenu bakrenih otporničkih termometara nalazi Sir William Siemens 1860. godine za kontrolu zagrijavanja podvodnih telegrafskih kablova, koji je ubrzo počeo koristiti platinske otporne termometre vlastite konstrukcije [13].

Mjerenje temperature u drugoj polovici 19. stoljeća razvilo se u dva različita aspekta koji su i danas prisutni. U prvom su se korištenjem preciznih i praktičnih termometara realizirale relativne temperaturne ljestvice (najčešće u centigradima, što odgovara stupnjevima Celzijusa, stupnjevima Fahrenheita, Reamura i dr.) oslanjanjem na proizvoljne ponovljive točke (najčešće ledište i vrelište vode) kojim se pripisuje proizvoljna vrijednost. Drugi koncept pojavio s razvojem plinske termometrije (Amontons, Kelvin, Gay-Lussac, Regnault, Chappuis, i dr.) i omogućuje ostvarivanje apsolutne temperaturne ljestvice zasnovane na zakonima termodinamike, no nauštrb praktičnosti.

S razvojem industrijske proizvodnje i pojačanom razmjenom industrijskih dobara prepoznata je i potreba za uvođenjem jedinstvenog metričkog sustava. U diplomatskim susretima tijekom Prve svjetske izložbe počeli su konkretni razgovori oko okvira takvog sustava, koji su uspješno okončani postizanjem međunarodnog Dogovora o metru (*Metre Convention*) 1875. g. Osnovan je Međunarodni ureda za utege i mjere (*Bureau international des poids et mesures*, BIPM), trajna znanstvena i istraživačka ustanova za ostvarivanje Dogovora. Mjerenje temperature postaje tada od ključne važnosti za prijenos sljedivosti mjerila duljine pomoću prototipova metra i kilograma. Uz svaki od nacionalnih prototipova metra koji su dostavljeni zemljama potpisnicama Ugovora načinjenih od slitine platine i iridija isporučena su dva vrlo precizna Tonnelotova staklena termometra (rezolucije  $1/100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) punjena živom zbog kompenzacije toplinskih dilatacija. Za umjeravanje takvih staklenih termometara dogovorena je uspostava etalonske temperaturne ljestvice bazirane na plinskom termometru. Na sastanku Međunarodnog odbora za utege i mjere (*Comité international des poids et mesures*, CIPM) 1887. g. prihvaćena je Chappiusova Vodikova ljestvica u području od  $-25$  do  $100$  centigrada, uz fiksne točke ledišta i vrelišta vode pri tlaku od jedne atmosfere, te  $100$  centigrada između fiksnih točaka. Radni medij plinskog termometra kojim se vršila interpolacija i ekstrapolacija je vodik stlačen sa  $1000\text{ mm}$  stupca žive [5].



**Slika 2 Chapiussov termometar iz 1884.g. Termometar je horizontalna cijev punjena vodikom duljine oko jednog metra izrađena od slitine platine i ridija. Na lijevoj strani slike je manometar koji je s termometrom spojen platinskom kapilaram, a s desne strane su kupke za održavanje temperature kupke, preneseno iz [12].**

Chappiusova Vodikova temperaturna ljestvica je osim za umjeravanje termometara povezanih s etalonima duljine i mase proglašena službenom međunarodnom ljestvicom, no glavno ograničenje je bila usko temperaturno područje definicije. Stoga je Hugh Longborne Callendar 1899. g. predložio Britanskoj udruzi za napredak znanosti (British Association for the Advancement of the Science) temperaturnu ljestvicu koja se protezala do tališta aluminija (procijenjeno na 645,5 °C, današnja vrijednost je 660,323 °C). Sredstvo za interpolaciju je bio platinski otpornički termometar, koji se u Callendarovoj izvedbi u skoro nepromijenjenom obliku zadržao do danas. Kao dodatne točke za umjeravanje su bile vrelište vode i sumpora (444,5 °C), te je predložio interpolacijski polinom drugog stupnja za računanje temperature iz otpora koji se u svom skoro izvornom obliku i danas koristi za industrijske termometre.

Callendarova ideja zaživjela je 1911. g., kada je predsjednik njemačkog carskog instituta Physikalische Technische Reichsanhalt (PTR, kasnije PTB) uputio cirkularno pismo direktorima BIPM-a, engleskog instituta National Physical Laboratory (NPL) i američkog Beureau of Standards (BS, od 1934. g. National Beareuau of Standards, NBS a od 1986. g. National Institute of Standards and Technology, NIST), sa prijedlogom da se termodinamička temperaturne ljestvica prihvati kao Međunarodna temperaturna ljestvica, a njena praktična realizacija da bude temeljena na Callendarovom konceptu. Prijedlog je prihvaćen te su određeni koeficijenti polinoma koji povezuje otpor termometra s temperaturom i određen optički pirometar kao interpolacijsko sredstvo za gornji dio ljestvice.

Na 5. Općoj konferenciji za utege i mjere (*Conférence Générale des Poids et Mesures*, CGPM) u Parizu prijedlog je podržan ali nisu poduzeti konkretni koraci zbog rata koji je zahvatio europski kontinent. Razgovori na tu temu obnovljeni su tek 1923. g., kad su Njemačka, Velika Britanija i SAD uspostavile gotovo neovisne temperaturne ljestvice u području  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  (talište žive) do  $444,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (vrela sumpora). Usuglašena je praktična realizacija temperaturne ljestvice uz platinski otpornički termometar kao interpolacijsko sredstvo do  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , termopar tip S od  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a iznad te temperature se koristi optički pirometar (Wienov zakon). Uz suradnju Sveučilišta u Liedenu (tada vodeće institucije u niskotemperaturnoj termometriji) ljestvica je proširena ispod trojne točke žive do trojne točke kisika ( $-218,79\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) uz ekstrapolaciju do vrelišta tekućeg dušika.

Na 7. Općoj konferenciji za utege i mjere održanoj 1927. g. privremeno je prihvaćena „Međunarodnu praktična temperaturna ljestvica iz 1927. godine“ (*International Practical Temperature Scale*, IPTS-27), te je prihvaćena jedinica stoti stupanj odnosno centigrad (*degree centigrade*). Ljestvica je trebala biti proglašena na Temperaturnoj konferenciji 1928. godine, no ta konferencija nije se održala.

CIPM je stoga uspostavio Savjetodavni odbor za termometriju (*Comité consultatif de thermométrie*, CCT) 1937.g. sastavljen od 18 vodećih stručnjaka iz područja termometrije koji je preuzeo ulogu daljnjeg kontinuiranog razvoja Međunarodne temperaturne ljestvice.

Prva revizija IPTS-27 prihvaćena na prijedlog CCT-a na 9. Općoj konferenciji za utege i mjere 1948. g. Ispod  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ukinuta je ekstrapolacija ispod trojne točke kisika, te je donja granica podignuta na  $-182\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Granica između područja za interpolaciju platinskog otpornog termometra i termopara pomaknuta je na krutište aluminija ( $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a Wienova jednadžba je u području pirometrije zamijenjena Planckovom. Jedinica IPTS 48 je u čast Andeasa Celzija preimenovana iz *centigrad* u stupanj Celzijusa, zadržavajući definiciju koja propisuje sto stupnjeva Celzijusa između ledišta i vrelišta vode. Trojnoj točki vode pripisana je vrijednost  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Naziv Međunarodne temperaturne ljestvice je promijenjen u IPTS-48.

Kelvinov originalni prijedlog termodinamičkoj temperaturnoj ljestvici je prihvaćen 1954. g. na 10. Općoj konferenciji za utege i mjere, tako što je trojna točka vode određena kao druga (uz apsolutnu nulu) definicijska točka Termodinamičke temperaturne ljestvice te joj je pripisana vrijednost  $273,16\text{ K}$ . Jedinica Termodinamičke temperaturne ljestvice definirana je kao  $1/273,16$  termodinamičke temperature trojne točke vode. Razlog za odabir baš te numeričke vrijednosti je da razlika između ledišta i vrelišta vode pri normalnom tlaku okoliša bude isti broj stupnjeva Kelvina i stupnjeva Celzijusa, t.j. da se ostvari podudarnost između Međunarodne temperaturne ljestvice i Termodinamičke temperaturne ljestvice.

Razvojem niskotemperaturne fizike pojavila se potreba za temperaturnim ljestvicama ispod područja definicije IPTS-48. Tako je na poticaj CCT-a definirana 1962. g. niskotemperaturna interpolacijska funkcija za platinske termometre poznatija kao CCT-62, te dvije niskotemperaturne ljestvice koje su kao interpolaciju koristile ovisnost tlaka zasićenja helija o temperaturi u području  $0,5\text{ K}$  do  $5,23\text{ K}$  iz 1958. g. i 1962. g.

Sljedeća modifikacija IPTS je izvršena 1968. g., poznatija kao IPTS-68. Definicija ljestvica podijeljena je na četiri dijela (od trojne točke vodika (13,81 K) do 273,16 K, od 0 °C do krutišta antimona (630,74 °C), od krutišta antimona do krutišta zlata (1064,43 °C) te iznad temperature krutišta zlata. Kao interpolacijska sredstva definirana su platinski otporni termometar do krutišta antimona, između krutišta antimona do krutišta zlata termopar tip S, te iznad krutišta zlata optički pirometar. U području u kome je interpolacijsko sredstvo platinski otporni termometar, uvedena je definicijska funkcija  $W(T_{68})$  koja predstavlja omjer otpora na temperaturi  $T_{68}$  prema otporu tog termometra na temperaturi ledišta vode. Jedinica Međunarodne temperature ljestvice je definirana na isti način kao i jedinica Termodinamičke temperature ljestvice ( $1/273,16$  dijelova temperature trojne točke vode).

S vremenom se pojavila potreba za definiranjem temperature ljestvice ispod područja IPTS-68, te je prihvaćena Privremena niskotemperaturna ljestvica iz 1976. g. (*Provisional Low Temperature Scale of 1976/Échelle provisoire de température de 1976.*, EPT-76) koja je definirana na području od 0,5 K do 30 K.

Od 01. siječnja 1990. godine IPTS-68 i PLT-76 zamijenjene su novim izdanjem Međunarodne temperature ljestvice, ITS-90 [14].

## 2.2 Termodinamička temperatura i realizacija termodinamičke temperature ljestvice

Termodinamička temperatura  $T$  je uvijek pozitivna veličina, a nultočka je određena drugim zakonom termodinamike, te se stoga takva temperatura naziva i apsolutna temperatura. Na termodinamičkoj temperaturi temelje se odnosi između veličina stanja, analiza povrativosti procesa, statistička termodinamika i zakoni toplinskog zračenja. Termodinamička temperatura može se definirati pomoću Carnotova ciklusa s proizvoljnim radnim medijem ili kao derivacija unutarnje energije po entropiji.

Naime, budući da se temperatura ne može direktno mjeriti (kao npr. duljina ili masa), može se mjeriti samo linearna ili neka druga promjena neke veličine s obzirom na temperaturu. Svaka ljestvica, koja bi počivala na artefaktu sa radnim sredstvom imala bi područje ograničeno radnim medijem i samim termometrom, kako je spomenuto u poglavlju 2.1.

Jedino rješenje ovakvog problema je temperaturna ljestvica koja bi bila nevezana za bilo koji radni medij.

William Thompson, kasnije poznatiji kao Lord Kelvin u svom djelu „O apsolutnoj temperaturi“ zaključuje da iz drugoga zakona termodinamike se može izvesti univerzalna temperaturna ljestvica neovisna o radnom mediju ili vrsti termometra. Analizirajući reverzibilni Carnotov ciklus, koji se ne može izvesti u praksi, [15] koji se sastoji od toplinskog stroja koji radi između dvije izoterme sa temperaturama  $T_1$  i  $T_2$ , pri čemu je  $T_1 > T_2$  te dvije adijabate. Toplinski stroj uzima iz ogrjevnog spremnika temperature  $T_1$  toplinu  $Q_1$ , vrši rad  $W$  i predaje ostatak topline  $Q_2$  rashladnom spremniku temperature  $T_2$ . Učinkovitost takvog uređaja je omjer mehaničkog rada i dovedene topline iz ogrjevnog spremnika,

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (1)$$

Prema Carnotovom teoremu svi reverzibilni strojevi koji rade između istih toplinskih spremnika imaju jednaku učinkovitost. To znači da svi reverzibilni toplinski strojevi koji rade između spremnika temperatura  $T_1$  i  $T_2$  moraju imati istu učinkovitost koja je samo funkcija temperature:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2) \quad (2)$$

Dalje, reverzibilni ciklus mora imati istu učinkovitost ako radi između proizvoljnih temperatura  $T_1$  i  $T_3$  direktno ili da se sastoji od dva ciklusa, jednog od  $T_1$  do neke srednje temperature  $T_2$ , i onda od  $T_2$  do  $T_3$ :

$$f(T_1, T_3) = \frac{Q_1}{Q_3} = \frac{Q_2 Q_3}{Q_1 Q_2} = f(T_1, T_2) f(T_2, T_3) \quad (3)$$

Ako odredimo fiksnu numeričku vrijednost za  $T_1$  da je jednaka termodinamičkoj temperaturi ponovljivog fizikalnog fenomena, npr ledišta vode ili temperaturi trojne točke vode, tada je za svaku  $T_2$  i  $T_3$  vrijedi:

$$f(T_2, T_3) = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_1, T_2)} = \frac{T_1 f(T_1, T_3)}{T_1 f(T_1, T_2)}. \quad (4)$$

Ako je termodinamička temperatura definirana sa

$$T = T_1 f(T_1, T), \quad (5)$$

Tada funkcija  $f$  kao funkcija termodinamičke temperature postaje:

$$f(T_2, T_3) = \frac{T_3}{T_2}. \quad (6)$$

Učinkovitost povratnog procesa može se izraziti preko temperatura

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (7)$$

Uočava se da je za  $T_2=0$  učinkovitost procesa 100%, odnosno veća od 100% ako  $T_2$  može poprimiti negativnu vrijednost, što je u suprotnosti s drugim glavnim stavkom termodinamike. To dokazuje da u termodinamička temperatura može poprimiti samo

pozitivne vrijednosti, pa je za definiciju ljestvice dovoljno pridružiti numeričku vrijednost termodinamičke temperature nekoj fizikalnoj pojavi, ili odrediti temperaturni raspon između dvije fiksne točke.

Do 1954.g. jedinica Termodinamičke temperature ljestvice bila je definirana pomoću intervala između ledišta i vrelišta vode podijeljenog na 100 jednakih dijelova, centigrada. Na 10. Općoj konferenciji za mjere i utege 1954. g. prihvaćena je Kelvinova izvorna ideja o termodinamičkoj ljestvici koju definira apsolutna nula i još jedna proizvoljna točka, te je trojnoj točki vode dodijeljena vrijednost 273,16 stupnjeva Kelvina od apsolutne nule. Na 13. Općoj konferenciji za mjere i utege 1968.g. jedinica termodinamičke temperature je preimenovana iz „stupanj Kelvina“ (simbol  $^{\circ}\text{K}$ ) u kelvin (simbol „K“) te definirana kao „1/273,16 dio termodinamičke temperature trojne točke vode“.

Tijekom međunarodnih usporedbi ustanovljena su mjerljiva odstupanja u temperaturi trojne točke vode ovisna o izotopskom sastavu, te je ustanovljeno da temperatura trojne točke vode u zatvorenoj ampuli od borosilikatnog stakla pokazuje prosječnu promjenu od 4  $\mu\text{K}$  tokom kalendarske godine zbog otapanja minerala iz stakla [16]. Da bi se riješila moguća ambivalentnost definicije temperature ljestvice Međunarodni odbor za mjere i utege (CIPM) donio je 2005. g. „Preporuku 2: Pojašnjenja definicije kelvina, jedinice za termodinamičku temperaturu“, [17], te je definicija jedinice termodinamičke temperature kelvin zasnovana na termodinamičkoj temperatura trojne točke vode koja ima nominalni izotopski sastav kao referentna voda Agencije za atomsku energiju (International Atomic Energy Agency, IAEA) poznata kao „Vienna Standard Mean Ocean Water“ (V-SMOW):

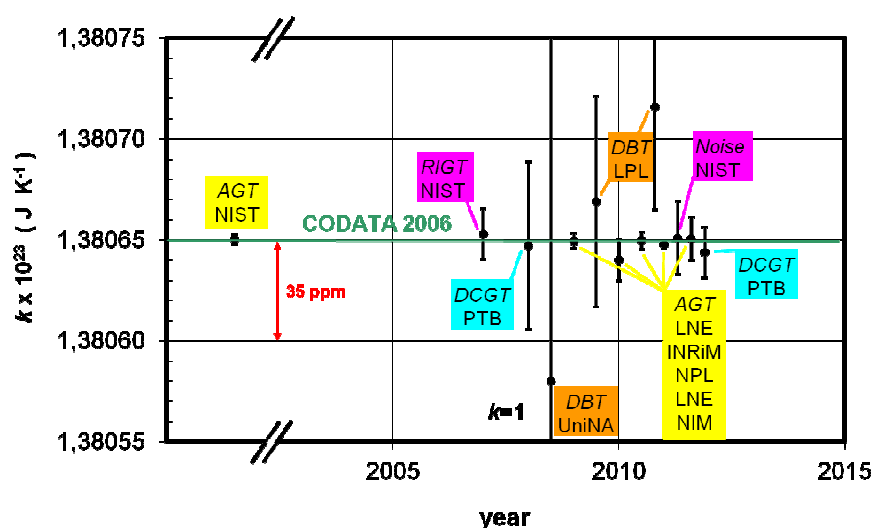
0.000 155 76 mola  $^2\text{H}$  po molu  $^1\text{H}$   
 0.000 379 9 mola  $^{17}\text{O}$  po molu  $^{16}\text{O}$   
 0.002 005 2 mola  $^{18}\text{O}$  po molu of  $^{16}\text{O}$ , [18].

Na istoj sjednici Međunarodnog odbora za mjere i utege (CIPM) donijeta je „Preporuka 1: Pripremni koraci za definiranje mola, ampera, kelvina i mola pomoću fundamentalnih konstanti“ [19] da se pristupi redefiniranju 4 od 7 jedinica Međunarodnog sustava jedinica (SI) tako da bi kilogram amper, kelvin i mol bili određeni pomoću fizikalne konstante i neovisni o fizikalnim artefaktima i primijenjenim tehnikama realizacije. Takav način definiranja jedinice za temperaturu bit će od velike koristi i za praktične temperature ljestvice, jer uočeno je da za praktičnu temperaturnu ljestvicu u području gdje se koriste termodinamički principi (ispod 30 K i iznad 971  $^{\circ}\text{C}$ ) definicija koja se veže na trojnu točku vode unosi dodatnu nesigurnost, [20]. Pri kraju su projekti u vodećim svjetskim mjeriteljskim institutima koji bi trebali definirati točniju vrijednost Planckove konstante  $h$ , elementarnog naboja  $e$ , Boltzmanove konstante  $k$  i Avogadrove konstante  $N_A$ . Aktualna vrijednost Boltzmannove konstante određena je akustičnim plinskim termometrom (Acoustic Gas Thermometer, AGT) 1988. g. u NIST-u, [2], te su u toku mjerenja primarnim metodama u NIST-u, PTB-u, NPL-u, LNE, NIM-u kojima je za cilj smanjiti nesigurnost numeričke vrijednosti Boltzmannove konstante na nesigurnost realizacije trojne točke vode koja iznosi 100  $\mu\text{K}$  ( $3 \times 10^{-7}$ , 0,3 ppm), [21].

Dosadašnja istraživanja ukazuju da su najpodesnije primarne metode za određivanje Boltzmannove konstante sa zadanom nesigurnošću slijedeće, [20] :

- Plinski termometar konstantnog volumena (Constant Volume Gas Thermometer, CVGT)
- Akustični plinski termometar (Acoustic Gas Thermometer, AGT)
- Plinski termometar dielektrične konstante ( Dielectric-Constant Gas Thermometer, DCGT)
- Plinski termometar refraktivnog indeksa (Refractive Index Gas Thermometry, RIGT)
- Termometar s rezonantnom sfernom šupljinom (Quasi-Spherical Cavity Resonators, QSCR)
- Termometar ukupnog zračenja (Total Radiation Thermometry, TRT)
- Termometar s Dopplerovog pomaka (Doppler-Broadening Thermometry, DBT)

Posljednji obrađeni rezultati predstavljeni su na sastanku Tehničkog odbora za termometriju EURAMET-a ( European Association of National Metrology Institutes) u Londonu u travnju 2011. g., Slika 3, prema [22]:



**Slika 3: Trenutno stanje određivanje Boltzmannove konstante termodinamičkim metodama [22]**

Nova definicija kelvina koja se očekuje da će biti prihvaćena najranije do 2015. godine glasi:

„Kelvin je jedinica termodinamičke temperature; njena je vrijednost određena brojčanom vrijednošću Boltzmanove konstante koja iznosi  $1,3806XX \times 10^{-23}$  J/K, gdje je s XX označeno mjesto za još neusuglašene numeričke vrijednosti, [23].

Mjerenja termodinamičke temperature sa malom nesigurnošću su tehnički složena i iznimno dugotrajna, te se samo na vrlo niskom području ispod 30 K te na visokim temperaturama iznad 971 °C termometri umjeravaju termodinamičkim metodama. U području termometrije mjerenja termodinamičkih temperatura najčešće se svode na znanstvene projekte da bi se odredile temperaturne fiksne točke za međunarodno dogovorene temperaturne ljestvice, na kojima se bazira lanac sljedivosti.



## 2.3 Međunarodna temperaturna ljestvica (International Temperature Scale ITS-90)

Međunarodna temperaturna ljestvica ITS-90 definirana je od 0,65 K do najvećih praktično mjerljivih temperatura pomoću Planckovog zakona zračenja. Zasniva se na 17 ponovljivih temperaturnih fiksnih točaka, zapravo termodinamičkih ravnotežnih stanja. Numerička vrijednost temperature tih točaka  $T_{90}$  najbliže su aproksimacije numeričkoj vrijednosti temperature  $T$  u vrijeme donošenja skale. Temperature između fiksnih točaka definiraju se pomoću interpolacijskog termometra umjerenog u fiksnim točkama. Iz očitavanja mjerene veličine (tlaka, otpora, napona) termometra, računa se temperatura  $T_{90}$  koristeći jednačbe propisane definicijom ITS-90. Definicijom je propisano više područja i podpodručja u kojima su propisane različite numerički izrazi i interpolacijski termometri, pri čemu se neka područja i preklapaju. Uslijed toga u nekim dijelovima definicije ljestvice postoje numeričke razlike ovisno o odabiru definicije i interpolacijskog sredstva (tzv nejednoznačnost definicije ITS-90), no te razlike su reda veličine nesigurnosti praktične realizacije ITS-90, [24].

Definicija ITS-90 formulirana je u dokumentu na osam stranica teksta objavljenom u časopisu *Metrologia*, [25] te se u njemu izlaže popis fiksnih točaka, popis interpolacijskih sredstava (termometara) po područjima i matematička baza za interpolaciju pomoću termometara između fiksnih točaka. Predstavljen je i odnos nove temperaturne ljestvice prema prethodnima, te dane upute za preračunavanje temperatura između ljestvica. Definicijom nisu propisane tehničke specifikacije temperaturnih fiksnih točaka, termometara za interpolaciju i druge opreme potrebne za realizaciju temperaturne ljestvice. U tu svrhu BIPM je 1990.g. izdao dva prateća dokumenta koje su sastavile Radne grupe CCT-a:

- *Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990* [24]
- *Techniques for Approximating the International Temperature Scale of 1990* [26]

u kojima su predstavljene razne izvedbe fiksnih točaka, termometara, izvora topline i ostale prateće opreme koja bi na temelju dotadašnjeg iskustva bila prikladna za realizaciju i diseminaciju ITS-90.

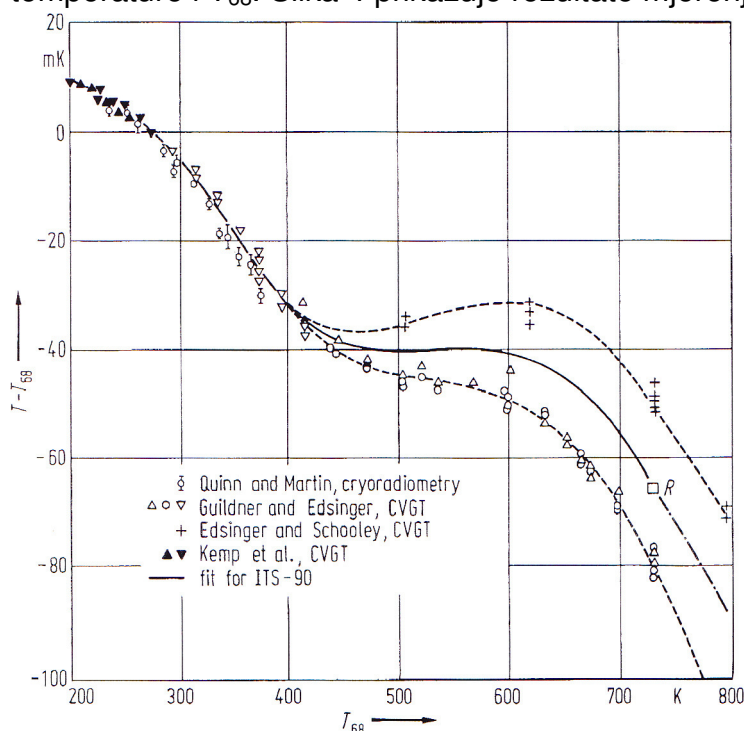
Prvi dokument „*Supplementary...*“ daje dodatne informacije korisne za eksperimentalna ostvarenja temperaturne ljestvice u različitim područjima te prezentira dotadašnje izvedbe fiksnih točaka i njihovu karakterizaciju uz neke izvedbe termometara s kojima je uspješno realizirana temperaturna ljestvice. U drugom dokumentu „*Techniques...*“ opisuju termometri, metode umjeravanja i pomoćna oprema koja se pokazala prikladna za prijenos sljedivosti sa ITS-90 na druge termometre.

### 2.3.1 Termodinamičke osnove ITS-90

U svom izdanju iz 1990.g Međunarodna temperaturna ljestvica inkorporirala je dotadašnja ljestvice IPTS-68 i PLT-76 uz neke nužne promjene uočene poboljšanjem mjerenja termodinamičkih temperatura. Međunarodna temperaturna ljestvica uvijek

predstavlja najbolju aproksimaciju Termodinamičke temperature ljestvice a budući da je u području ispod  $0^{\circ}\text{C}$  definicija IPTS-68 je bila na zadovoljavajućoj razini (jer je već prethodna ljestvica IPTS-48 u tom području bila dobra aproksimacija Termodinamičke ljestvice) prihvaćene su promjene samo u matematičkoj definiciji interpolacijskih polinoma. Najveće promjene o odnosu na definiciju ITS-68 prihvaćene su u području iznad  $0^{\circ}\text{C}$ , gdje je na temelju mjerenja primarnim termodinamičkim metodama u periodu od 1975. g. do 1989. g. izvršena korekcija termodinamičkih temperatura fiksnih točaka a time i promijenjen definicijski polinom temperature ljestvice. U nacionalnim mjeriteljskim institutima SAD (NIST), Njemačke (PTB) i Engleske (NPL) provedeni su projekti kojima je bio cilj odrediti odstupanje postojeće međunarodne ljestvice od termodinamičkih temperatura. Primijenjene su tri različite metode mjerenja: krioradiometar, plinski termometar konstantnog volumena i spektralni pirometar.

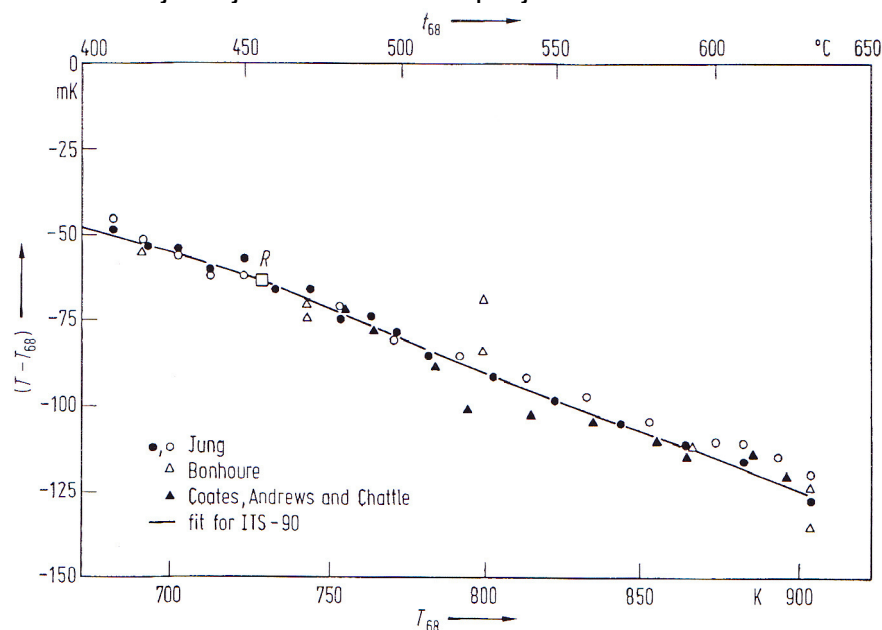
Krioradiometar (*Cryoradiometar*) koji su koristili Quinn i Martin u NPL-u [27], [28] korišten je u području od  $-40^{\circ}\text{C}$  do  $100^{\circ}\text{C}$ . Sastoji se od dva crna tijela jednoliko progrijana na dvije različite temperature. Donje crno tijelo zrači toplinsku energiju prema Stephan-Boltzmanovom zakonu na temperaturi čija se vrijednost prema temperaturnoj ljestvici ITS-68 određena sa osam umjerenih platinskih termometara, dok se temperatura gornjeg crnog tijela koje ima ulogu detektora smještenog u tekućem heliju pomoću grijača održava na 5 K. Na temelju snage električnih grijača potrebne za održanje temperature detektora od 5 K izračunata je termodinamička temperatura donjeg crnog tijela a time i odstupanje između termodinamičke temperature i  $T_{68}$ . Slika 4 prikazuje rezultate mjerenja.



**Slika 4: Rezultati mjerenja termodinamičkih temperatura za definiciju ITS-90 u području od  $-70^{\circ}\text{C}$  do  $530^{\circ}\text{C}$ , [29].**

Plinski termometar konstruiranim u NIST-u (tada NBS-u) korišten je za određivanje termodinamičkih temperatura u području od  $0^{\circ}\text{C}$  do  $660^{\circ}\text{C}$  u dva odvojena

eksperimenta. Mjerenja su obavili Gildner i Edsinger [30] te Edsinger i Shooley [31]. Radni fluid je bio helij u kugli volumena  $407 \text{ cm}^3$  izrađenoj od slitine platine i rodija i spojenoj kapilalom na sustav za mjerenje tlaka. Temperaturu  $T_{68}$  kugle mjerila su istovremeno četiri umjerena termometra, dok je termodinamička temperatura izračunata iz omjera tlakova na određenim temperaturama prema tlaku kad je kugla uronjena u ledište vode. Rezultati mjerenja pokazali su konzistentnu razliku između dva mjerenja koja se nije mogla otkriti ni nakon višestruke analize rezultata, te je referentna funkcija odabrana između dva rezultata mjerenja. Slika 4 prikazuje rezultate mjerenja iz dva različita projekta.



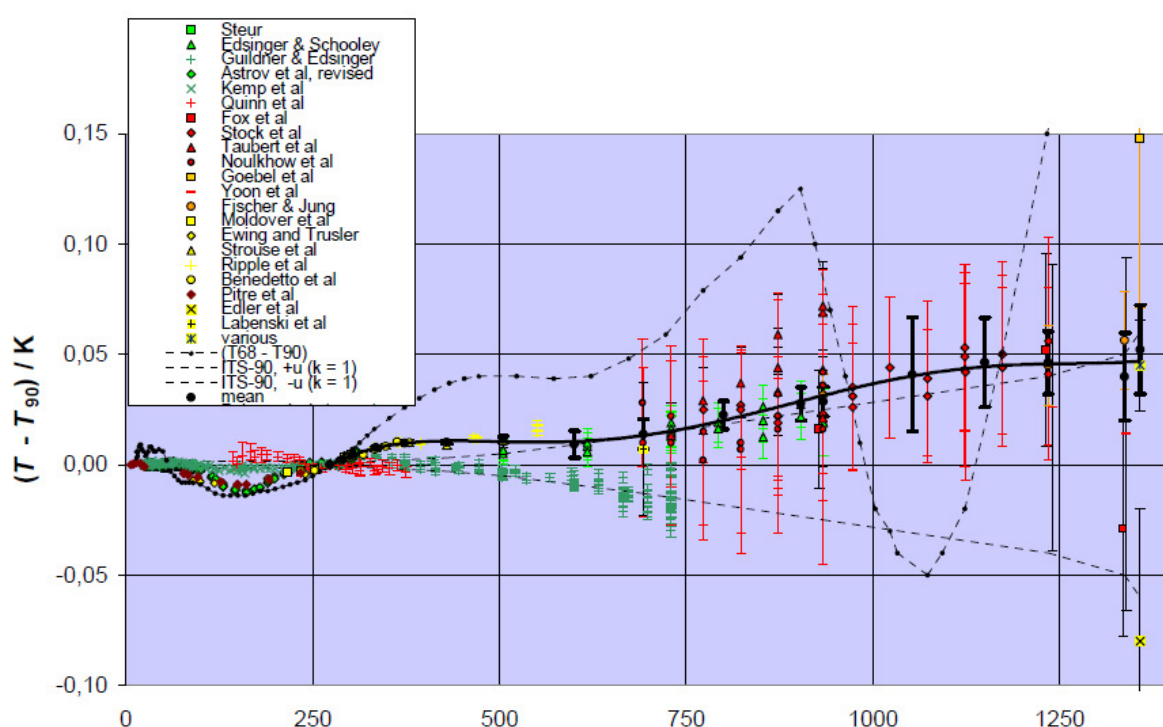
**Slika 5: Rezultati mjerenja termodinamičkih temperatura spektralnim pirometrom za određivanje definicije ITS-90, [29].**

Za mjerenja termodinamičkih temperatura iznad  $410 \text{ °C}$  do krutišta zlata na  $1064 \text{ °C}$  korišten je monokromatski pirometar konstruiran u PTB-u, [32]. Pirometar zakretanjem središnjeg ogledala mjeri naizmjenično zračenje iz dva crna tijela na referentnoj i nepoznatoj temperaturi prema Planckovom zakonu koristeći interferentni filter za definiranje valne duljine. Za mjerenja termodinamičke temperature u području do  $630 \text{ °C}$  i za krutište aluminija ( $660 \text{ °C}$ ) kao referentno tijelo korišteno je crno tijelo kojem je temperatura određena plinskim termometrom, točka „R“, Slika 4, Slika 5, [33] dok je za mjerenje termodinamičkih temperatura srebra, zlata i bakra korišteno krutište aluminija kao referentna temperatura, [34]. Slika 5 prikazuje rezultate mjerenja odstupanja  $T_{68}$  od  $T$ .

Budući je za definiciju IPTS-68 iznad  $630 \text{ °C}$  korišten termopar tip S sa nesigurnošću na razini  $0,25 \text{ K}$ , bilo je potrebno odrediti referentnu krivulju  $W_r$  za visokotemperaturni platinski otporni termometar, čije su nesigurnosti umjeravanja manje za red veličine. Za određivanje referentne funkcije  $W_r$  za definiciju ITS-90 temperature iznad  $660 \text{ °C}$  korišten je isti spektralni pirometar u odvojenom projektu te uz značajne modifikacije izvorne konstrukcije. Odabrana su četiri visokotemperaturna etalonska termometra (HTSPRT), dva proizvedena na PTB-u te dva proizvedena u kineskom Nacionalnom

mjeriteljskom institutu (NIM), te je na temelju usporedbe rezultata mjerenja sa rezultatima spektralnog pirometra definirana ovisnost  $W_r$  o temperaturi  $T_{90}$ .

Od trenutka prihvaćanja ITS-90 kao etalona za praktičnu temperaturnu ljestvicu prošlo je više od 20 godina, te je u to vrijeme provedeno nekoliko projekata kojima je bio cilj odrediti termodinamičke temperature u segmentima ili definiranim točkama temperaturne ljestvice. Najvažniji razlog zbog malog broja projekata u određivanju termodinamičkih temperature je u složenosti primjene eksperimentalnih termodinamičkih metoda kad se želi postići mala nesigurnost mjerenja. Na temelju rezultata recentnih mjerenja te ponovnom analizom rezultata mjerenja koji su se koristili prilikom definiranja referentne krivulje za ITS-90 uočena su određena odstupanja u definiciji ITS-90 i izmjerenih termodinamičkim temperaturama  $T$  koje se mogu prikazati kao razlika  $T - T_{90}$ , Slika 6, prema [35].



**Slika 6:** Rezlike mjerenja termodinamičkih temperatura ( $T$ ) prema definicijskom polinomu ITS-90 ( $T_{90}$ ), prema [35].

Može se uočiti da rezultati mjerenja nisu jednoznačni da bi se mogle pristupiti definiranju nove Međunarodne ljestvice, n.pr. dva recentna neovisna mjerenja temperature  $T$  krutišta bakra daju razliku +148 mK i – 80 mK u odnosu na temperaturu propisanu definicijom ITS-90. Nadalje, Slika 6 prikazuje da su nesigurnosti novih određivanja termodinamičkih temperatura na razini realizacije ITS-90, dok su starija mjerenja termodinamičkih temperatura sa nesigurnošću većom za red veličine od realizacije ITS-90. Korištenjem statističkih metoda Radna grupa 4 za mjerenje termodinamičkih temperatura CCT-a analizirala je sve relevantne podatke te objavila u *International Journal of Physics*, [36], relevantne rezultate mjerenja odstupanja ITS-90 od termodinamičkih temperatura, Tabela 1, te predložila interpolacijske krivulje pomoću koji je moguće preračunati temperature  $T_{90}$  u  $T$  i obrnuto.

**Tabela 1: Razlike između definicije ITS-90 ( $T_{90}$ ) i termodinamičkih temperatura ( $T$ ) sa nesigurnostima ( $u$ ) prema prijedlogu Radne Grupe 4 za mjerenje termodinamičkih temperatura BIPM-a.**

$T_{90}$ K	$T - T_{90}$ mK	$u$ mK	$T_{90}$ K	$T - T_{90}$ mK	$u$ mK
4,2	-0,02	0,12	161,405	-8,43	1,8
5	0,11	0,12	195	-6,97	1,8
6	0,05	0,13	234,3156	-3,25	1,0
7	-0,08	0,10	255	-1,64	0,9
8	0,02	0,10	273,16	0	0
9,288	0,13	0,11	290	2,19	0,4
11	0,28	0,12	302,9146	4,38	0,4
13,8033	0,44	0,14	335	7,62	0,5
17,035	0,51	0,16	373,124	9,74	0,6
20,27	0,32	0,17	429,7485	10,1	0,8
22,5	0,10	0,18	505,078	11,5	1,3
24,5561	-0,23	0,20	600,612	9,21	6,1
35	-0,53	1,0	692,677	13,8	6,9
45	-0,75	1,4	800	22,4	6,4
54,3584	-1,06	1,6	903,778	27,6	7,6
70	-1,57	1,9	933,473	28,7	6,6
77,657	-3,80	1,2	1052,78	40,9	26
83,8058	-4,38	1,3	1150	46,3	20
90	-5,30	1,1	1234,93	46,2	14
100	-6,19	1,2	1337,33	39,9	20
130	-8,07	1,6	1357,77	52,1	20

U području ispod 273,16 K predložena je logaritamska krivulja oblika:

$$(T - T_{90}) / \text{mK} = \sum_{i=1}^7 b_i (\log_{10}(T_{90} / T_{TPW}))^{i+1} \quad (8)$$

uz vrijednost koeficijenata  $b_i$ , Tabela 2:

**Tabela 2 Vrijednosti koeficijenta  $b_i$  interpolacijske krivulje (8)**

Koeficijent $b_i$	Numerička vrijednost
$b_0$	$4,42457 \cdot 10^1$
$b_1$	$-1,76311 \cdot 10^2$
$b_2$	$-1,53985 \cdot 10^3$
$b_3$	$-3,63685 \cdot 10^3$
$b_4$	$-4,19898 \cdot 10^3$
$b_5$	$-2,61319 \cdot 10^3$

$$\begin{array}{ll} b_6 & -8,41922 \cdot 10^2 \\ b_7 & -1,10322 \cdot 10^2 \end{array}$$

U području iznad 273,16 K preložena je krivulja u obliku polinoma petog stupnja:

$$(T - T_{90}) / \text{mK} = \sum_{i=1}^5 c_i T_{90}^i \quad (9)$$

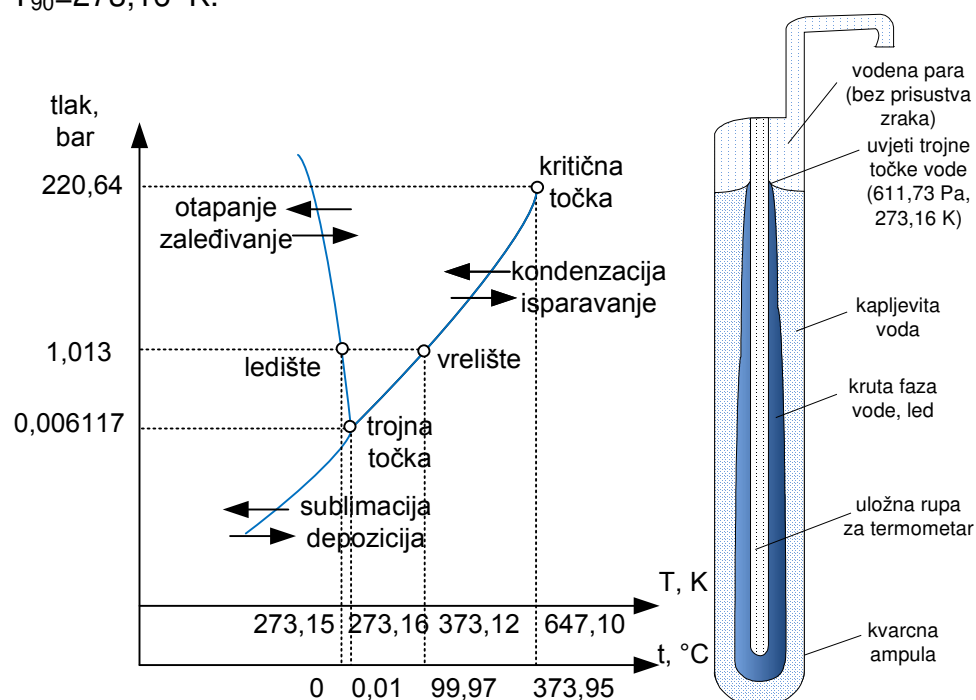
uz vrijednost koeficijenata  $c_i$ , Tabela 3:

**Tabela 3 Vrijednosti koeficijenata  $c_i$  interpolacijske krivulje (9)**

Koeficijent $c_i$	Numerička vrijednost
$c_0$	$-1,9492 \cdot 10^2$
$c_1$	$1,5439 \cdot 10^0$
$c_2$	$-4,3630 \cdot 10^{-3}$
$c_3$	$= 5,7328 \cdot 10^{-6}$
$c_4$	$-3,4666 \cdot 10^{-9}$
$c_5$	$7,8472 \cdot 10^{-13}$

### 2.3.2 Definijske temperaturne fiksne točke

Definijske točke ITS-90 su ravnotežna stanja između faza čistih tvari, kao što su trojne točke, krutišta ili tališta. Slika 7 prikazuje pT dijagram za čistu tvar, u ovom slučaju vodu, i fizičku realizaciju trojne točke vode za definiranje temperature  $T_{90}=273,16$  K.



**Slika 7 pT dijagram za čistu tvar (u ovom slučaju vodu) i fizičku realizaciju trojne točke vode.**

Područja krutine, kapljevine i plina odvojena su linijama napetosti. Kapljevito i plinovito stanje nalaze se na liniji isparavanja (kondenzacije), kruto i tekuće na liniji otapanja (skrućivanja), a kruto i plinovito na liniji sublimacije. Tijekom pretvorbe su tlak i temperatura konstantni, tako da je jednom tlaku pridružena samo jedna temperatura na kojoj se odvija transformacija. Ta se temperatura zove prema procesu, n.pr. temperatura sublimacije, temperatura kondenzacije i sl.. Tri linije napetosti sastaju se u trojnoj točki, gdje su kruto, kapljevito i plinovito stanje u ravnoteži. Svaka tvar ima samo jednu ovako definiranu trojnu točku, ali može imati više dodatnih trojnih točaka ukoliko neka faza ima više različitih stanja (npr voda na visokim tlakovima ima 15 vrsta leda). Linija isparavanja završava sa kritičnom točkom, jer na temperaturama iznad kritičnih ne postoji granica između kapljevite i plinovite faze. Temperatura isparavanja ima veliku ovisnost o tlaku, dok je temperatura otapanja ovisna o tlaku samo u manjoj mjeri. Kod fizičke realizacije fiksnih točaka čistih metala, kapljevito i kruto stanje metala te plin (najčešće vrlo čisti argon) su u termodinamičkoj ravnoteži. Referentni tlak pri kojem je određena termodinamička temperatura skrućivanja ili taljenja fiksnih točaka (ako se ne radi o trojnim točkama) propisan je definicijom ITS-90 na 101325 Pa. Popis definicijskih točaka ITS-90 prikazuje Tabela 4

**Tabela 4: Popis definicijskih fiksnih točaka ITS-90.  $W_r(t_{90})$  je referentna funkcija za platinski otporni termometar.**

Broj	Temperatura		Tvar <sup>a</sup>	Stanje <sup>b</sup>	$W_r(T_{90})$
	$T_{90}/K$	$t_{90}/^{\circ}C$			
1	3 do 5	-270,15 do -268,15	He	TP	
2	13,8033	-259,3467	e-H <sub>2</sub>	TT	0,001 190 07
3	~17	~-256,15	e-H <sub>2</sub> (ili He)	TP (ili PT)	
4	~20,3	~-252,85	e-H <sub>2</sub> (ili He)	TP (ili PT)	
5	24,5561	-248,5939	Ne	TT	0,008 449 74
6	54,3584	-218,7916	O <sub>2</sub>	TT	0,091 718 04
7	83,8058	-189,3442	Ar	TT	0,215 859 75
8	234,3156	-38,8344	Hg	TT	0,844 142 11
9	273,16	0,01	H <sub>2</sub> O	TT	1,000 000 00
10	302,9146	29,7646	Ga	T	1,118 138 89
11	429,7485	156,5985	In	K	1,609 801 85
12	505,078	231,928	Sn	K	1,892 797 68
13	692,677	419,527	Zn	K	2,568 917 30
14	933,473	660,323	Al	K	3,376 008 60
15	1234,93	961,78	Ag	K	4,286 420 53
16	1337,33	1064,18	Au	K	
17	1357,77	1084,62	Cu	K	

<sup>a</sup>Sve tvari osim  $^3\text{He}$  su normalnog izotopskog sastava,  $\text{e-H}_2$  je vodik sa s ravnotežnom koncentracijom orto i para molekularne forme, pri čemu koncentracije ovise o temperaturi.

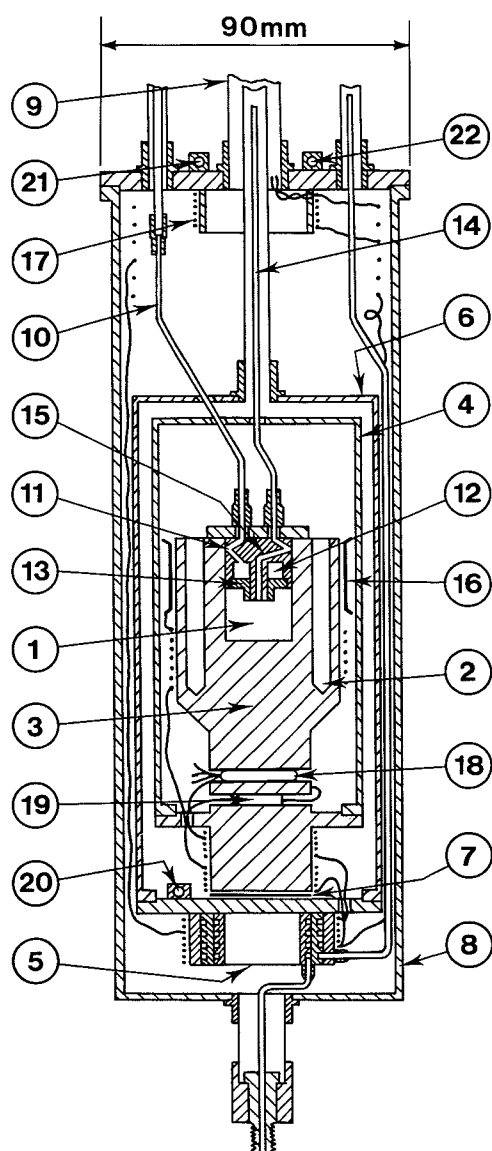
<sup>b</sup>Oznaka stanja su kako slijedi: TP: tlak pare (vrelašte), TT: trojna točka, PT: točka plinskog termometra, T: Talište, K: krutište.

### 2.3.3 Praktične izvedbe fiksnih točaka

U pratećem dokumentu definicije ITS-90, „*Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990*“ spominje nekoliko izvedbi fiksnih točaka koje su se pokazale prikladne za eksperimentalno ostvarenje ITS-90. Zbog širine temperaturnog područja definicije ITS-90 praktične izvedbe fiksnih točaka se jako razlikuju ovisno o temperaturnom području primjene.

Slika 8 prikazuje presjek fiksne točke namijenjene za niskotemperaturno područje koje se proteže od 3K do 83K (-189 °C). U tom području definirano je sedam fiksnih točaka, Tabela 4, a šest od njih ( $\text{H}_2$ , 2 točke tlaka pare ravnotežnog vodika  $\text{e-H}_2$ , Ne,  $\text{O}_2$ , Ar) koristi se za umjeravanje kapsulnih platinskih otporničkih termometara (CSPRT), dvije (rijetko  $\text{O}_2$  i često Ar) za umjeravanje štapnih platinskih otpornih termometara (SPRT) te tri točke (He,  $\text{H}_2$  i Ne) koje se koriste za plinski termometar.



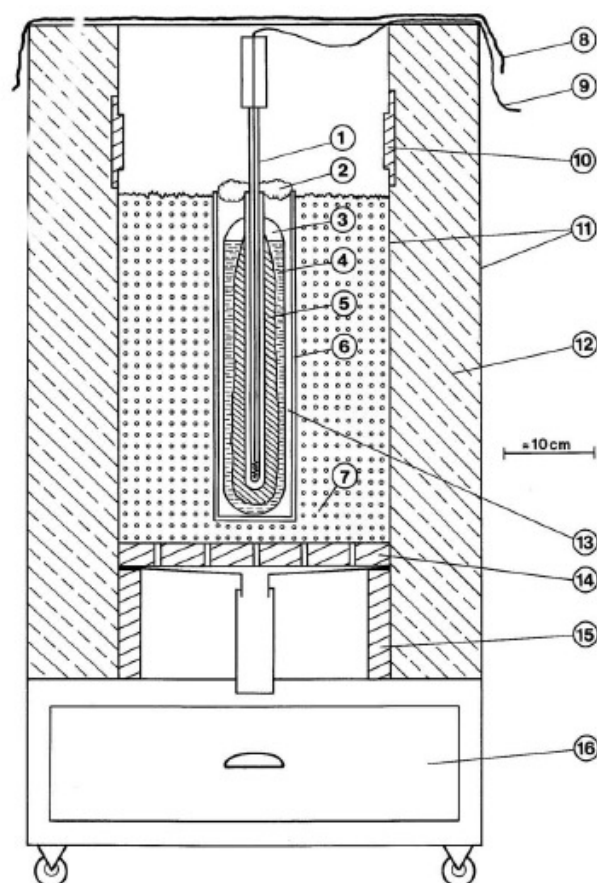
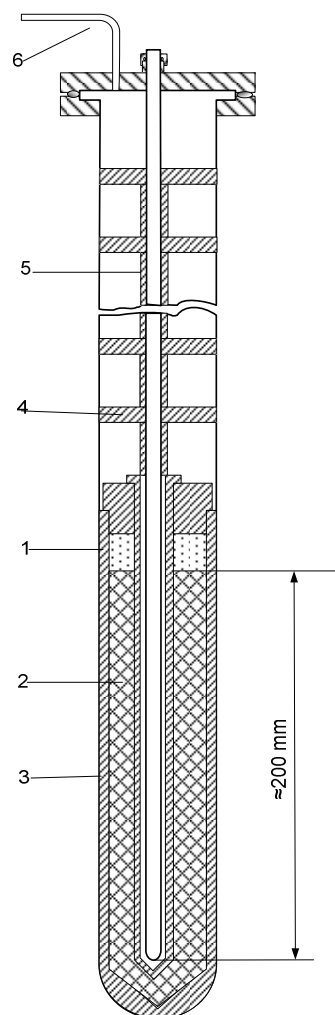


**Slika 8 Fiksna točka tlaka pare ravnotežnog vodika, [24] . Objašnjenje oznaka u tekstu.**

Sustav koji prikazuje Slika 8 je fiksna točka za realizaciju temperature od 17 K i 20,3 K ( $-256,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $-252,85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) pomoću tlaka pare (vrelišta) ravnotežnog vodika. Ravnotežni uvjeti u mjernoj komori (1), Slika 8 se uspostavljaju pri tlaku 33,32 kPa za temperaturu 17,035 K odnosno 101,292 kPa za temperaturu 20,27 K. Komora je izrađena od bakrenog bloka (3) visoke vodljivost bez rezidualnog kisika (*Oxygen-free high thermal conductivity*, OFHC), u koji su ubušene rupe za termometre (2), a zaštita od zračenja (4) pričvršćena je u podnožje bloka. Oko cijelog sklopa je još jedna zaštita od zračenja, spojena na hladilo (5). Ploče od nehrđajućeg čelika (7) smanjuju toplinski kontakt između bakrenog bloka i hladila. Cijeli sklop je smješten u evakuiranoj posudi (8) i obješen na cijevi promjera 12,5 mm (9) iznad posude napunjene tekućim helijem. Mjerna komora se puni kroz cijev od nehrđajućeg čelika (10) koja prolazi kroz komoru za zaštitu od zračenja (11) i kroz dodatnu komoru u kojoj se nalazi katalizator (12). Vodik se pušta u komoru kroz perforirani disk (13). Cijev za mjerenje tlaka isparavanja (14) prolazi također kroz komoru za zaštitu od zračenja (15). Kontakti termometra koji se umjeravaju temperaturno su usidreni (16) i (17). Temperatura komore mjeri se za regulaciju sustava pomoću platinskih otpornih

termometara (18), a vanjski sustav regulira dovod struje do grijači izrađenih od elementarnog grafita (19). Dodatni ugljični otporni termometri (20) prate temperaturu hladila, a temperaturu vanjskog plašta reguliraju grafitni grijači pomoću platinskih otporničkih termometara.

U području od  $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $971\text{ }^{\circ}\text{C}$  koriste se trojne točke, krutišta ili tališta metala smještenih u kokilama od nehrđajućeg čelika, teflona ili grafita, te se stoga konstrukcija fiksnih točaka značajno razlikuje. U tom području se gotovo isključivo koristi štapni platinski otporni termometar duljine preko 500 mm, te su sve fiksne točke cjevastog oblika sa uložnom rupom za termometar u sredini koja seže gotovo do dna kokile s materijalom. Takav oblik omogućuje da se fiksna točka smjesti duboko u izotermalnu zonu, kao što je kupka za trojne točke žive i tališta galija, odnosno duboko u termometrijske peći za materijale sa višim krutištima. Trojna točka vode ima sličan geometrijski oblik a smješta se u ledenu ili vodenu kupku. Slika 9 prikazuje presjek

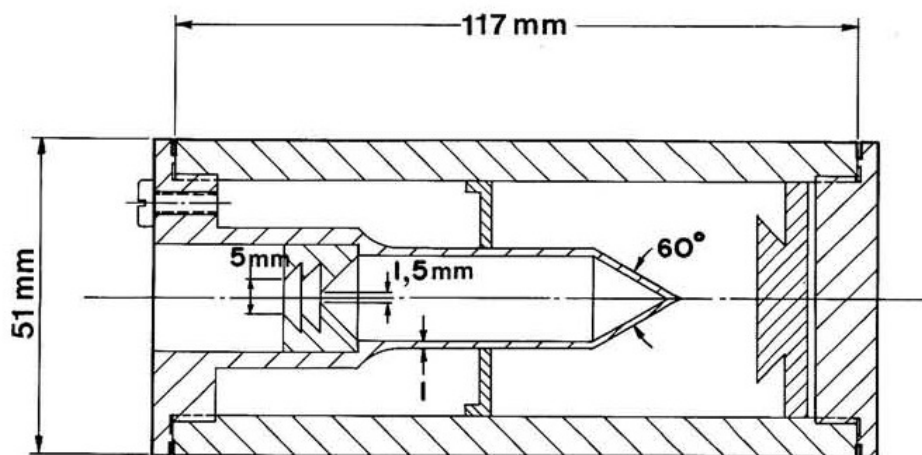


**Slika 9 Fiksna točka za metale. Slika 10 Trojna točka vode u ledenoj kupki, Objašnjenja oznaka u tekstu**

zatvorene fiksne točke namijenjene za realizaciju krutišta indija, kositra, cinka, aluminija, srebra, zlata i bakra, pri čemu se krutišta zlata i bakra koriste za

umjeravanje etalonskih termoparova. U grafitnoj kokili (1), Slika 9, mehanički obrađenoj bez metalnih noževa i odžarenoj u visokom vakumu, nalazi se metalni ingot (2) od metala čistoće najmanje 6N (99,9999 % maseni udio metala). U sredini u grafitnoj cijevi je ulazna rupa za termometar (3), a grafitni diskovi (4) i odstojnici (5) služe za smanjivanje konvektivnih gubitaka. Vanjska ovojnica od kvarca je potpuno vakumirana i napunjena argonom. Nakon punjenja, vanjska ovojnica može biti zataljena uz tlak argona od 101325 Pa na temperaturi skrućivanja metala ingota (zatvoreni tip fiksne točke) ili se tlak argona može regulirati tijekom skrućivanja kroz priključak vakumskog sustava (6) (otvoreni tip fiksne točke). Slika 10 prikazuje trojnu točku vode smještenu u izoliranu posudu napunjenu smjesom leda i vode. Termometar (1) je uložen u trojnu točku kroz izolaciju (2) koja smanjuje konvektivnu izmjenu topline. u Staklenoj ampuli nalaze se u ravnoteži vodena para (3), kapljevita voda (4) te led (5). Staklena ili metalna cijev (6) odvaja staklenu ampulu od ljuskastog leda, dok neprozirni pokrivač (8) smanjuje izmjenu topline zračenjem i konvekcijom. Posuda (11) ispunjena je izolacijom (12), a voda nastala otapanjem leda cijedi se kroz sito (14) na postolju (15) i skuplja u spremniku (16). Na ovakav način se trojna točka vode može održavati nekoliko tjedana.

Za ostvarenje ITS-90 pomoću Planckovog zakona konstrukcija fiksnih točaka se značajno razlikuje. Osjetnik u ovakvom mjernom lancu je crno tijelo, a fazna promjena metala fiksne točke osigurava temperaturnu uniformnost. Površina crnog tijela pretvara toplinsku energiju u energiju zračenja na određenoj valnoj duljini, što se može aproksimirati Planckovim zakonom. Slika 11 prikazuje jedno od prikladnih rješenja. U sredini metalnog ingota fiksne točke smješteno je grafitno crno tijelo, te se cijela fiksna točka smješta u horizontalnu peć.



Slika 11 Presjek fiksne točka za beskontaktnu termometriju, [24]

Oblik praktičnog crnog tijela a posebno kutovi i veličina otvora (blenda, engl. *aperture*) konstruirani su tako da su najbolja izvediva aproksimacija idealnog crnog tijela. Da bi se postigla nesigurnost realizacije temperature od  $0,1^{\circ}\text{C}$  na temperaturi krutišta srebra ( $971^{\circ}\text{C}$ ) iznad koje se definicija ITS-90 zasniva na ekstrapolaciji pirometrima, koeficijent emisivnosti praktične izvedbe crnog tijela mora zadovoljiti uvjet  $\varepsilon > 0,9999$ , [24].

### 2.3.4 Interpolacijski termometri predviđeni definicijom ITS-90

Ovisno o temperaturnom području definicijom ITS-90 predviđeni su različite tipovi termometra za interpolaciju, pri čemu se njihova područja primjene preklapaju.

U niskotemperaturnom području interpolacija između temperaturnih fiksnih točaka temelji se na termometrima tlaka pare odnosno plinskom termometru, kako prikazuje Tabela 5, a u oba slučaja temperatura se računa iz rezultata mjerenja tlaka u sustavu. Za mjerenje tlaka koriste se živini manometri (U-cijevi napunjene živom), tlačne vage, kvarcne bourdonove cijevi i pretvornici tlaka.

**Tabela 5 Interpolacijski termometri**

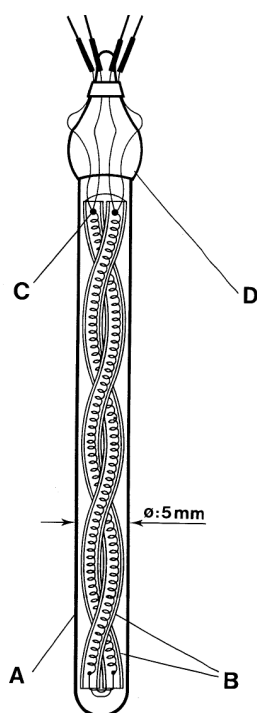
Interpolacijski termometar	Područje primjene
Termometar tlaka pare $^3\text{He}$	od 0,65 K do 3,2 K
Termometar tlaka pare $^4\text{He}$	od 1,25 K do 5,0 K
Plinski termometar sa $^3\text{He}$ ili $^4\text{He}$ kao radnim plinom	od 3 K do 24,5561 K
Platinski otpornički termometar	13,8083 K do 1234,93 K
Monokromatski termometar zračenja	Iznad 1234,93 K

Aktualna varijanta plinskog termometra za interpolaciju u području od 3 K do 24 K konstruiranog sukladno zahtjevima iz definicije ITS-90 [24] prikazuje Slika 21, dok presjek termometra tlaka pare ravnotežnog vodika prikazuje Slika 8. Naime isti uređaj ako se ne koristi za realizaciju temperaturne fiksne točke određene zadanim tlakom koristi se za interpolaciju unutar područja, pri čemu se za niža područja umjesto vodika koristi helij. Vidljivo je da su praktična ostvarenja temperaturne ljestvice u niskotemperaturnom području izuzetno skupi i tehnološki složeni eksperimenti, te se u pravilu vrlo malo nacionalnih mjernih instituta odlučuje na njih.

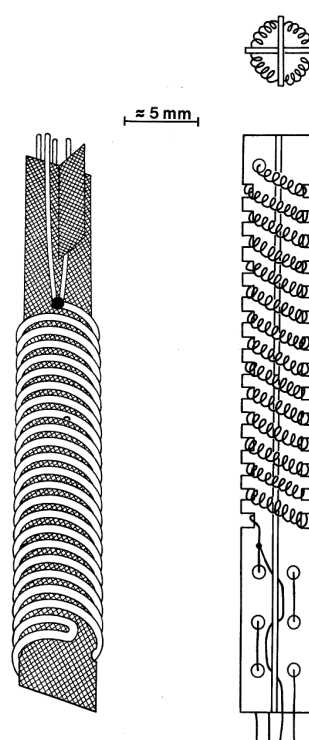
U području od 13 K do 971 °C interpolacijski instrument između fiksnih točaka je platinski otpornički termometar u dvije izvedbe.

Za korisnike koji realiziraju temperaturnu ljestvicu u niskotemperaturnom područja (od trojne točke ravnotežnog vodika 13,8 K do trojne točke argona, 83,8 K odnosno -189 °C) ili preporučuje se kapsulni tip termometra, Slika 12. Kapsula (A) izrađena od platine ili stakla sadrži samo temperaturni osjetnik, za razliku od štapnog SPRT koji u zavorenoj cijevi ima i priključne vodove. Osjetnik je izrađen od zavojnice od platinske žice promjera 0,07 mm i smješten u zaštitne staklene cijevi (B). Otpor platinske zavojnice na temperaturi trojne točke vode iznosi 25,5 Ω, a platinski priključni vodiči zavareni su za zavojnicu (C), te izlaze iz kapsule kroz staklenu brtvu (D). Kapsula je radi poboljšanja prijenosa topline ispunjena helijem tlaka 30 kPa na sobnoj temperaturi. Tijekom umjeravanja u bakrenom bloku fiksne točke kapsula mora biti potpuno uronjena, a toplinski kontakt se poboljšava upotrebom prikladnog ulja. Termometar se na otpornički most spaja pomoću bakrenih vodiča koji moraju biti toplinski usidreni kako bi se spriječilo dovođenje topline prema termometru. Gornja temperatura do koje se koriste kapsulni termometri je 30 °C.

Štapni platinski otporni termometri prikladni su za interpolaciju između trojne točke argona (-189 °C) i krutišta srebra.



Slika 12 Kapsulni tip platinskog otpornog termometra (CSPRT). Objašnjenje oznaka u tekstu. Preuzeto iz [24].



Slika 13 Dvije izvedbe osjetnik štapnog platinskog otpornog termometra (SPRT) nominalnog otpora  $25,5 \, \Omega$ . Preuzeto iz [24].

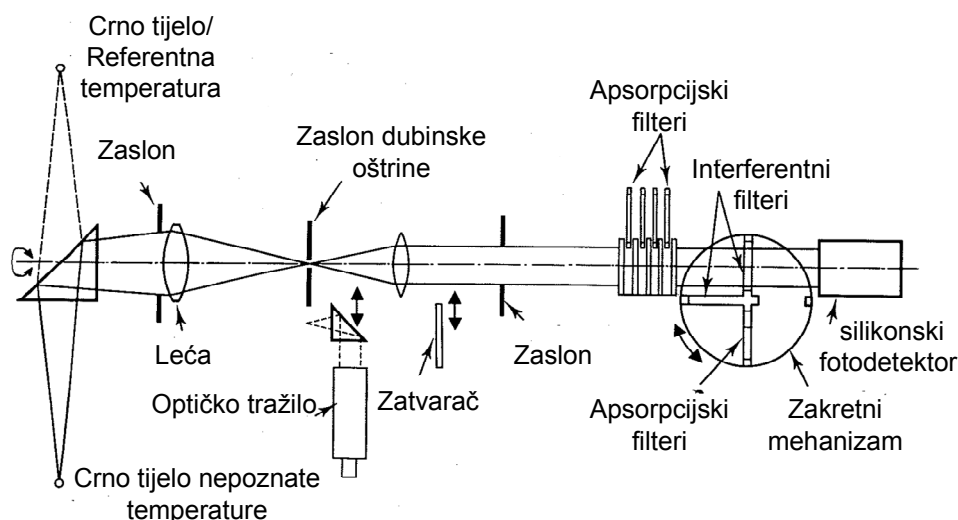
U zaštitnoj cijevi promjera 6 – 8 mm uložen je osjetnik termometra, Slika 13 s priključnim platinskim vodovima, a dužina zaštitne cijevi iznosi minimalno 500 mm. Cijev je izrađena od kvarca, a za smanjenje prijenos topline obično je pjeskarena iznad područja osjetnika. Osjetnik je izrađen od platinske zavojnice koja može biti namotana na podlogu od umjetnog tinjca (engl. *mica*), kvarca ili keramike. Oblikovanje osjetnika je složeno jer predstavlja kompromis dva suprotna zahtjeva – osjetnik mora biti čvrsto oslonjen da svakodnevne vibracije prilikom rukovanja ne uzrokuju deformaciju a time i promjenu otpora platinske zavojnice, dok s druge strane promjena duljine platinske žice s temperaturom ne smije biti ometena, jer bi to isto uzrokovalo promjenu otpora. Zaštitna cijev punjena je argonom u koji se dodaje kisik u količini dovoljnoj da spriječi disocijaciju metalnih oksida koji bi se mogli kemijski djelovati s platinom, a opet nedovoljnom da izazove oksidaciju platinske žice na visokim temperaturama.

Akumulirano 20 godišnje iskustvo je pokazalo da su temperature iznad  $660 \, ^\circ\text{C}$  (krutište aluminija) problematične za varijantu visokotemperaturnog platinskog otpornog termometra (*High temperature SPRT*, HT-SPRT), je se bolja ponovljivost može postići Pt-Pd ili Au-Pd termoparovima [37].

Za mjerenja temperature sukladna definiciji ITS-90 iznad krutišta srebra ( $961,78 \, ^\circ\text{C}$ ) koristi se monokromatski optički pirometar zračenja. Iz definicije ljestvice iskazane u jednadžbi (23) vidljiva su samo dva zahtjeva:

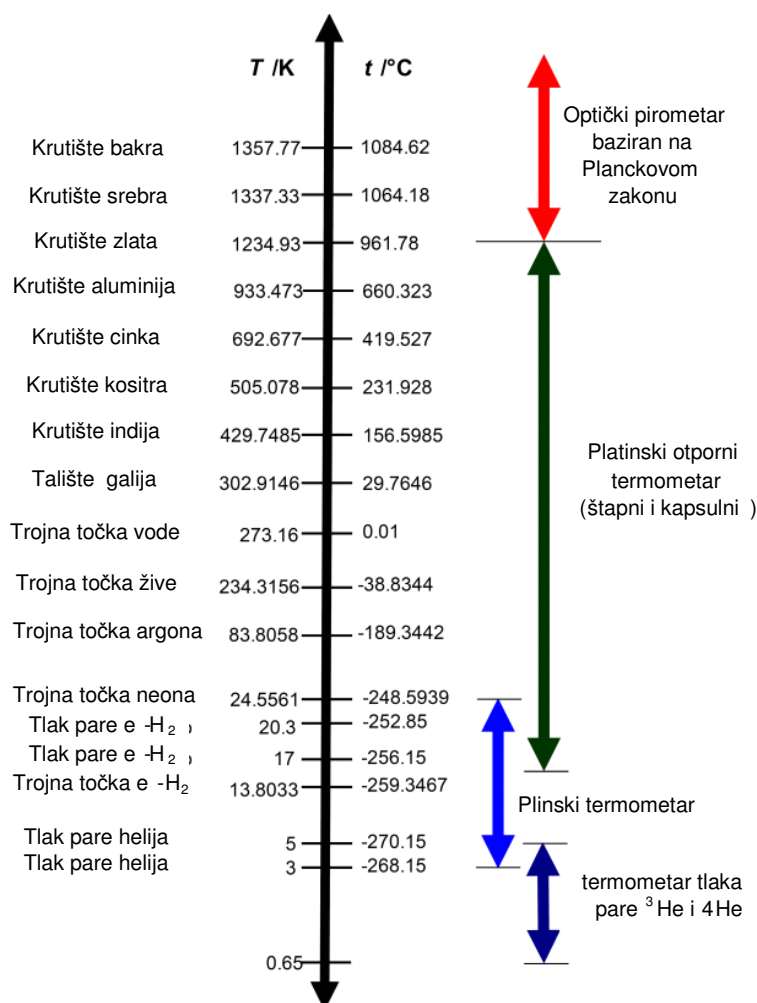
- pirometar je monokromatski,
- referentni izvor zračenja na temperaturi  $T_{90}(X)$  (krutište srebra, zlata ili bakra) je crno tijelo.

Monokromatski pirometar koji zadovoljava prvi zahtjev je optički sustav sa filterima za upijanje zračenja svih valnih duljina osim definicijske valne duljine  $\lambda$ , prije nego što zračenje padne na fotoosjetnik. Shemu sustava prikazuje Slika 14.



**Slika 14 Shema optičkog pirometra za realizaciju ljestvice, [24]**

Da bi se moglo mjeriti na način kako to zahtjeva (23), potrebno je omogućiti da se naizmjenično u optičkom putu fokusiraju dva izvora zračenja, što se postiže translacijom izvora zračenja, translacijom pirometra (Slika 23) ili modifikacijom optičkog puta refrakcijom (Slika 14) ili refleksijom zračenja. Omjer izlaznih veličina fotoosjetnika nakon provođenja svih poznatih ispravaka predstavlja omjer intenziteta zračenja na radnoj valnoj duljini pirometra. Najčešće se koriste uskopojasni interferentni filteri, pri čemu za nesigurnost mjerenja je potrebno da blokiraju frekvencije izvan područja propuštanja na razini 1/10 000 od onih propuštenih. Za mjerenja viših temperatura iznad 2000 °C koriste se setovi dodatnih apsorpcijskih filtera za ograničenje zračenja koje dolazi na detektor. Detektor ulaznog zračenja koji pokazuje zadovoljavajuću linearnost je najčešće fotomultiplikator ili silikonski fotodetektor. Prvi se koristi u području valnih duljina blizu 660 nm, dok je područje rada silikonskog fotodetektora od 600 nm do 900 nm. Ograničavajući faktor za nesigurnost mjerenja temperature kod obje vrste osjetnika je poznavanje ispravka linearnosti strujnog izlaza.



Slika 15 Prikaz popisa definicijskih fiksni točaka ITS-90 sa temperaturama koje ostvaruju i područja interpolacije za različite vrste termometara

### 2.3.5 Definicija ITS-90

#### Temperaturno područje 0,65 K do 24,5561 K

U tom temperaturnom području postoji nekoliko jednako vrijednih definicija ITS-90 koje se međusobno ne razlikuju više od 0,2 mK. U području od 0,65 K do 5 K temperatura  $T_{90}$  definirana je pomoću funkcije ovisnosti tlaka pare  $^3\text{He}$  i  $^4\text{He}$  s temperaturom koja je oblika:

$$T_{90} / K = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i \left[ (\ln(p / Pa) - B) / C \right]^i \quad (10)$$

Numeričke vrijednosti konstanti  $A_i$ ,  $B$  i  $C$  propisane su definicijom ITS-90 za  $^3\text{He}$  u području od 0,65 K do 3,2 K i  $^4\text{He}$  od 2,1768 K do 5,0 K. Opis termometra se može naći u [38].

U temperaturnom području od 3 K do 24,5561 K (trojne točke neona) temperatura  $T_{90}$  definira se uz pomoć plinskog termometra konstantnog volumena punjenog s  $^3\text{He}$  i  $^4\text{He}$  pomoću relacije:

$$T_{90} = a - bp - cp^2 \quad (11)$$

gdje je  $p$  tlak u plinskom termometru,  $a$ ,  $b$  i  $c$  su konstante dobivene iz mjerenja tlaka u poznatim temperaturama: trojnoj točki neona (24,4461 K), trojnoj točki ravnotežnog vodika (13,8033 K, uz ravnotežnu koncentraciju orto- i para- vodikove molekularne forme), te jednoj točki izmjerenoj pomoću termometra pare vodika u području 3 K do 5 K. Rezultati mjerodavne usporedbe i detaljan opis termometara sa pridruženim nesigurnostima mogu se naći u [39].

### Temperaturno područje 13,8033 K do 273,16 K

U ovom temperaturnom području temperatura  $T_{90}$  definira se platinskim otporničkim termometrom umjerenim u nizu propisanih fiksnih točaka. Propisana je referentna funkcija i način izračuna devijacijske funkcije koja kvantizira odstupanja realnog termometra od referentne funkcije. Temperatura se izražava pomoću omjera:

$$W(T_{90}) = R(T_{90}) / R(273,16), \quad (12)$$

gdje je  $R(T_{90})$  otpor termometra na temperaturi  $T_{90}$ , a  $R(273,16)$  otpor termometra na temperaturi trojne točke vode. Referentna funkcija  $W_r(T_{90})$  ima oblik

$$\ln[W_r(T_{90})] = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \{[\ln(T_{90} / 273,16) + 1,5] / 1,5\}^i \quad (13)$$

Tabela 6 prikazuje numeričke vrijednosti koeficijenata  $A_i$ .

**Tabela 6 Numeričke vrijednosti koeficijenata  $A_i$  referentne funkcije  $W_r$ , (13).**

Koeficijent	Vrijednost
A0	-2,135 347 29
A1	3,183 247 20
A2	-1,801 435 97
A3	0,717 272 04
A4	0,503 440 27
A5	-0,618 993 95
A6	-0,053 323 22
A7	0,280 213 62
A8	0,107 152 24
A9	-0,293 028 65



A10	0,044 598 72
A11	0,118 686 32
A12	-0,052 481 34

U svakom području temperatura  $T_{90}$  se računa iz referentne funkcije  $W_r(T_{90})$  i devijacijske funkcije  $W(T_{90}) - W_r(T_{90})$ . Na temperaturama fiksnih točaka odstupanje od referentne funkcije računa se direktno iz rezultata mjerenja, dok se u području između fiksnih točaka računa pomoću devijacijske funkcije.

Termometar se može umjeriti u cijelom području, ili se korištenjem manjeg broja fiksnih točaka može umjeriti u području koje počinje sa 24,5561 K, 54,3584 K ili 83,8058 K a sva završavaju na 273,16 K. Sukladno području odabrat će se i izvedba termometra, te se u području ispod 83,8058 K koriste isključivo kapsulne izvedbe termometara, dok se iznad tog područja koriste štapni SPRT, koji se koriste isključivo u području iznad 273,16 K.

Termometar je načinjen od spektralno čiste platine, i da bi se mogao koristiti mora zadovoljiti sljedeću relaciju:

$$W(-38,8344^{\circ}\text{C}) \leq 0,844235 \quad (14)$$

U području od trojne točke ravnotežnog vodika (13,8033 K) do trojne točke vode (273,16 K) termometar se umjerava u trojnoj točke ravnotežnog vodika (13,8033 K), trojnoj točki neona (24,5561 K), kisika (54,3584 K), argona (83,8058 K), žive (234,3156 K), i vode (273,16 K), te dvije dodatne točke blizu 17,0 K i 20,3 K, čija se vrijednost određuje plinskim termometrom ili termometrom tlaka pare ravnotežnog vodika.

Devijacijska funkcija je oblika:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + \sum_{i=1}^5 c_i [\ln W(T_{90})]^{i+n} \quad (15)$$

a vrijednosti koeficijenata se određuju na temelju mjerenja u fiksnim točkama uz  $n=2$ .

U području od trojne točke neona (24,5561 K) do trojne točke vode (273,16 K) termometar se umjerava u trojnim točkama vodika (13,8033 K), neona (24,5561 K), kisika (54,3584 K), argona (83,8058 K), žive (234,3156 K) i vode (273,16 K).

Koeficijenti devijacijske funkcije  $a$ ,  $b$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  i  $c_3$  izračunavaju se direktno iz mjerenja u fiksnim točkama, ako su koeficijenti  $c_4=c_5=n=0$ .

U *području* od trojne točke kisika (54,3584 K) do trojne točke vode devijacijska funkcija ima isti oblik uz  $c_2=c_3=c_4=c_5=0$  i  $n=1$ .

U području od trojne točke argona (83,8058 K) do trojne točke vode (273,16 K) devijacijska funkcija ima oblik

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1] \ln W(T_{90}) \quad (16)$$

a vrijednosti koeficijenata određuju se umjeravanjem u trojnim točkama argona, žive i vode.

### Područje od 0 °C do 961,78 °C

Između od 0 °C do 961,78 °C temperatura  $T_{90}$  se izražava kroz omjer otpora

$$W(T_{90}) = R(T_{90}) / R(273,16) \quad (17)$$

gdje je  $R(T_{90})$  otpor termometra na temperaturi  $T_{90}$ , a  $R(273,16)$  otpor termometra na temperaturi trojne točke vode.

Termometar koji se želi koristiti za interpolaciju unutar ljestvice treba biti načinjen od spektralno čiste platine te mora zadovoljiti bar jedan od slijedećih zahtjeva:

$$W(-38,8344^{\circ}\text{C}) \leq 0,844235 \quad (18)$$

$$W(29,7646^{\circ}\text{C}) \geq 1,11807 \quad (19)$$

te ukoliko se koristi na temperaturama do krutišta srebra (961,78 °C mora zadovoljiti:

$$W(961,78^{\circ}\text{C}) \geq 4,2844 \quad (20)$$

Zahtjevi (18) i (19) osiguravaju da je termometar načinjen od takve platinske žice da prati referentnu krivulju s malim odstupanjem, dok zahtjev (20) osigurava da je termometar tako načinjen da se ne pojavljuje proboj izolacije kod visokih temperatura.

Referentna funkcija  $W_r(T_{90})$  u području 0 °C do 961,78 °C ima oblik:

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \left[ \frac{T_{90} / K - 754,15}{481} \right]^i \quad (21)$$

Tabela 7 prikazuje vrijednosti koeficijenata  $C_i$ .

**Tabela 7 Vrijednosti koeficijenata  $C_i$  referentne funkcije  $W_r$ , (21)**

Koeficijent	Vrijednost
C0	2,781 572 54
C1	1,646 509 16
C2	-0,137 143 90
C3	-0,006 497 67
C4	-0,002 344 44
C5	0,005 118 68
C6	0,001 879 82
C7	-0,002 044 72
C8	-0,000 461 22
C9	0,000 457 24

Devijacijska funkcija je oblika:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + c[W(T_{90}) - 1]^3 + d[W(T_{90}) - W(660,323^\circ\text{C})]^2 \quad (22)$$

Slično kao i u području ispod trojne točke vode, termometar može biti umjeren u cijelom području od 0,01 °C do 961,78 °C, ili u šest različitih pod-područja. U skladu s područjem odabire se i termometar, jer visoke temperature iznad 660 °C negativno djeluju na karakteristike termometra.

U području od 0,01 °C do 961,78 °C termometar se umjerava u krutištima srebra (961,78 °C), aluminijske (660,323 °C), cinka (419,527 °C) i kositra (231,98 °C) te trojnoj točki vode (0,01 °C). Koeficijenti  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , i  $d$  jednačbe (22) izračunavaju se rješavanjem sustava četiri jednačbe s četiri nepoznanice. Koeficijent  $d$  se pojavljuje u devijacijskoj funkciji samo na temperaturama  $T_{90}$  iznad krutišta aluminijske, i to iz razloga da se relativno velika nesigurnost u umjeravanju u krutištu srebra ne bi prenosila na preciznija mjerenja ispod krutišta aluminijske.

U području 0,01 °C do 660,323 °C termometar se umjerava u krutištima aluminijske, cinka i kositra, te se iz rezultata mjerenja računaju koeficijenti  $a$ ,  $b$  i  $c$  jednačbe (22), uz uvjet  $d=0$ .

U području 0,01 °C do 419,527 °C termometar se umjerava u krutištu cinka i kositra, te se računaju koeficijenti  $a$  i  $b$  jednačbe (22) uz uvjet  $c=d=0$ .

U području 0,01 °C do 231,928 °C termometar se umjerava u krutištu kositra i indija (156,5985 °C), te se računaju koeficijenti  $a$  i  $b$  jednačbe (22) uz uvjet  $c=d=0$ .

U području 0,01 °C do 156,5985 °C termometar se umjerava u krutištu indija, te se računa koeficijent  $a$  jednačbe (22) uz uvjet  $b=c=d=0$ .

U području 0,01 °C do 29,7646 °C termometar se umjerava u krutištu galija (29,7646 °C), te se računa koeficijent  $a$  jednačbe (22) uz uvjet  $b=c=d=0$ .

U području  $-38,8344\text{ °C}$  do  $29,7646\text{ °C}$  termometar se umjerava u talištu žive ( $-38,8344\text{ °C}$ ) i talištu galija, te se računaju koeficijenti  $a$  i  $b$  jednadžbe (22) uz uvjet  $c=d=0$ , pri čemu se za područje temperatura  $T_{90} < 0,01\text{ °C}$  koristi referentna funkcija za niske temperature, (13).

Temperature iznad krutišta srebra ( $961,78\text{ °C}$ ) definirane su relacijom

$$\frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}[T_{90}(X)]} = \frac{\exp(c_2 [\lambda T_{90}(X)]^{-1}) - 1}{\exp(c_2 [\lambda T_{90}]^{-1}) - 1} \quad (23)$$

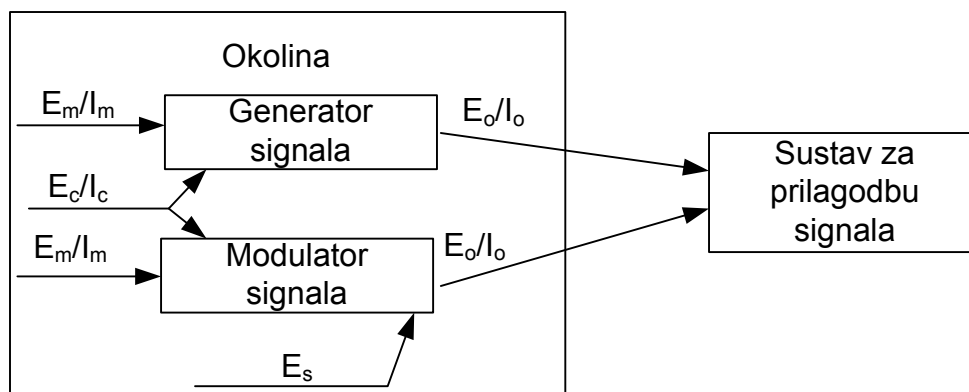
gdje  $T_{90}(X)$  označava temperaturu krutišta srebra, zlata ( $1064,18\text{ °C}$ ) ili bakra ( $1084,62\text{ °C}$ ), a  $L_{\lambda}(T_{90})$  odnosno  $L_{\lambda}[T_{90}(X)]$  su intenziteti monokromatskog zračenja valne duljine  $\lambda$  crnog tijela temperature  $T_{90}$  odnosno  $T_{90}(X)$  u vakuumu. Numerička vrijednost konstante  $c_2$  iznosi  $c_2 = 0,014388\text{ m}\cdot\text{K}$ .

Iz prezentirane definicije međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90 vidljivo je da se radi o etalonu koji je zapravo recept, te je svakom korisniku ostavljena mogućnost da realizira jedan ili više segmenata temperaturne ljestvice prema vlastitim potrebama.

## 2.4 Podjela termometara

Mjerni instrumenti u širem smislu su uređaji koji profinjuju, proširuju ili dodaju nove dimenzije čovjekovoj sposobnosti da osjeća, promatra, komunicira, mjeri, upravlja i shvaća svoju okolinu [40]. S obzirom na način rada, primjene i pretvorbe signala, moguće ih je podijeliti prema više kriterija.

S gledišta funkcije u mjernom sustavu, termometar je samo osjetnik temperature te kao takav prvi dio mjernog lanca i mjernog sustava za mjerenje temperature. Prema načinu generiranja mjerne informacije ili energije u mjernom sustavu svaki osjetnik može biti generator ili modulator, tj. djelovati kao aktivna ili pasivna komponenta u mjernom sustavu, te je to najjednostavnija podjela osjetnika a time i termometara. Termometar koji spada u kategoriju generatora crpi energiju sustava kojem mjeri temperaturu da bi izvršio pretvorbu signala iz domene toplinske energije u neki drugi oblik energije ili informacije. Modulirajući toplinski osjetnik zahtjeva stalan dotok vanjske energije kako bi se održavala akvizicija i tok temperaturnog signala [41]. Slika 16 grafički prikazuje tu podjelu.



Slika 16 Mjerni osjetnik kao prvi dio mjernoga lanca. Oznake na slici su kako slijedi:

$E_m/I_m$	Ulazni oblik energije ( $E_m$ ) ili signala ( $I_m$ )	$E_o/I_o$	Izlazni oblik energije ( $E_o$ ) ili signala ( $I_o$ )
$E_c/I_c$	Parazitski oblik energije ( $E_c$ ) ili signala ( $I_c$ )	$E_s$	Dodatni izvor energije za osiguranje toka signala

Kao primjer aktivnog osjetnika može poslužiti stakleni termometar punjen tekućinom, dok bi električni termometar s direktnim očitanjem kojem je za rad neophodan izvor električne energije spadao u modulator.

Složenija podjela neophodna je da bi uključila sve vrste senzora i pretvornika koje su u upotrebi vodeći računa o razlikovanju između energetske/informacijske domene između kojih se vrši pretvorba. U literaturi se navodi najmanje šest domena energije/informacije u kojima djeluju osjetnici (energija zračenja, mehanička energija, toplinska energija, električna energija, magnetska energija, kemijska energija [42], [43]).

Termometri, u užem smislu osjetnici temperature su jedna klasa pretvornika koji djeluju produžetak ljudskog osjetila topline, te je njihov glavni zadatak pretvorba toplinske energije u izlaznu informaciju/energiju koja se naziva mjerni signal. Takav signal se kasnije može po potrebi obraditi u sustavu za prilagodbu signala (pretvarači, pojačala,...) u željeni izlazni signal.

Zbog velikog broja tipova termometara koji se koriste potrebno je uvesti hijerarhiju u podjelu termometara.

Na najvišoj razini (razini *općenitosti ili sličnosti*) uspoređuje se ljudski način spoznaje topline tijela gledanjem, približavanjem ili doticanjem predmeta. Osjet topline može biti izazvan dodiranjem ili gledanjem/približavanjem predmetu, te se stoga na najvišoj razini termometri dijele prema načinu prijenosa topline na kontaktne i ne-kontaktne, [7], [44].

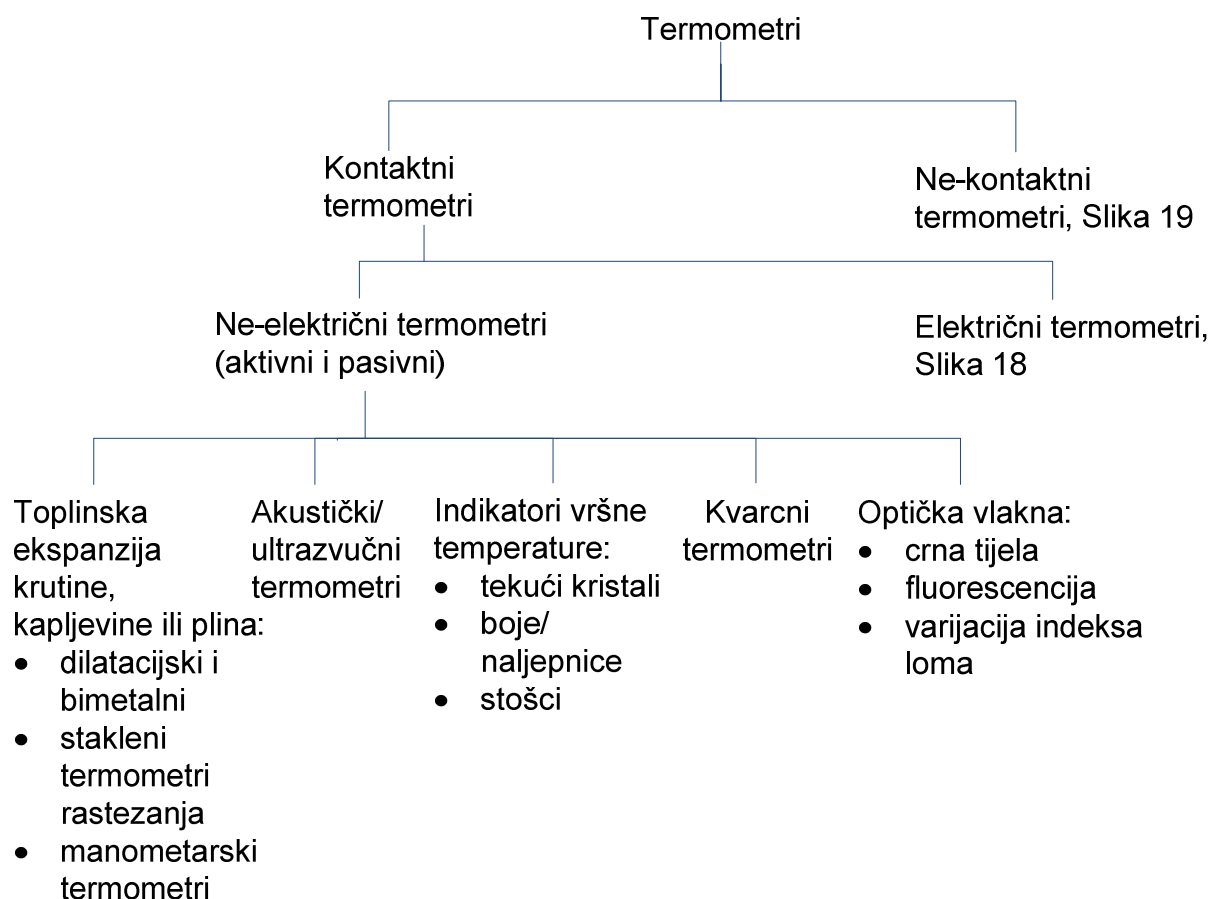
Slijedeća razina bazira na odnosu jednog dijela senzora prema cjelini (razina *sastavljanja ili slaganja*) te se termometri dijele prema fizičkoj veličini u koji se transformira temperaturni signal. S pojavom elektroničkih uređaja, a posebno računala zadnjih 30 godina, ova podjela prema kolektivnosti se svodi na podjelu na električne i ne-električne podvrste termometara.

Zadnja razina zasniva se na grupiranju prema srodnim grupama senzora, [45]. Zbog velikog broja vrsta i podvrsta termometara daljnja podjela koja se bazira na

prethodno iznesenim kategorijama se najlakše predstavlja u obliku strukture stabla, Slika 17, Slika 18 i Slika 19.

### Ne-električni kontaktni temperaturni osjetnici

Ovu grupu termometara sačinjavaju osjetnici koji razinu toplinske energije kojoj su izloženi direktnim dodirom pretvaraju u informaciju koju se može direktno očitati bez korištenja električne energije kao uzbude. Grafički podjelu ne-električnih kontaktnih termometara prikazuje Slika 17.



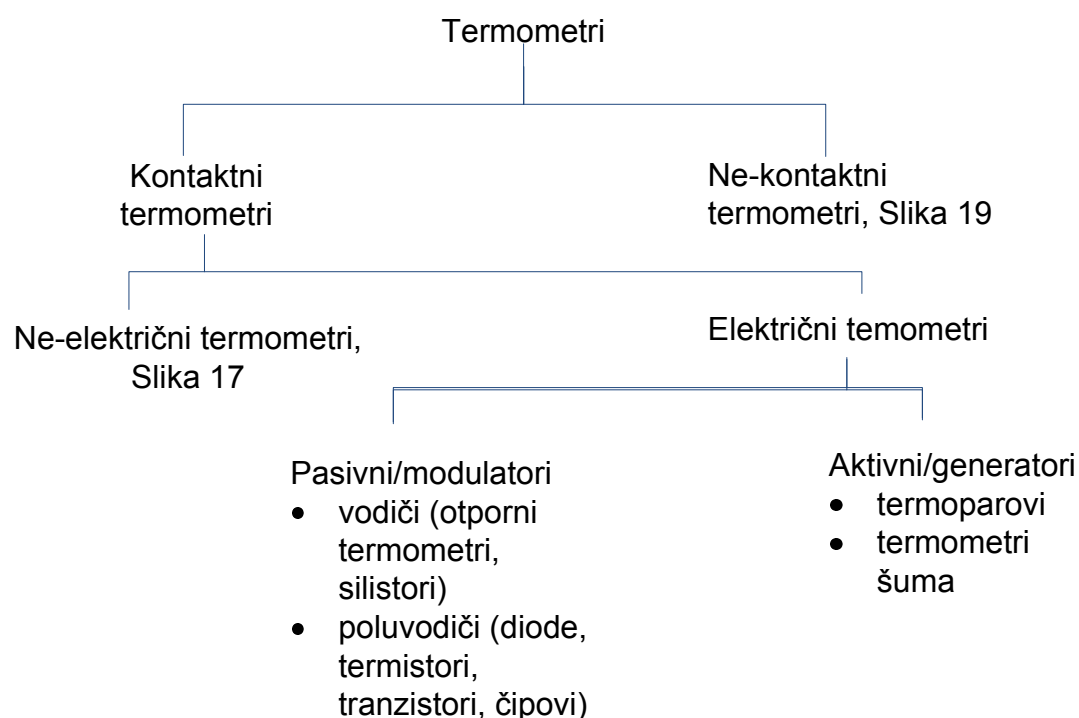
**Slika 17 Podjela ne-električnih kontaktnih termometara, prema [7] .**

Povijesno gledano to je prva grupa termometara, jer je dio termometrije koji se bazira na toplinskom širenju krutina, kapljevine i plinova bio osnova za razvoj relativnih i apsolutnih temperaturnih ljestvica. Utjecaj toplinske ekspanzije krutine može se iskoristiti za izradu konstrukcijski jednostavnih štapnih dilatacijskih termometara ili za izradu bimetalnih termometara od dva spojena sloja metala različitih koeficijenata linearnog rastezanja. Stakleni termometri rastezanja su najpoznatija vrsta ne-električnih kontaktnih termometara, jer se promjena volumena kapljevine s temperaturom lako može očitati na graviranoj kapilari. Manometarski termometri (konstantnog tlaka, konstantnog volumena ili tlaka zasićene pare) pokrivaju pak vrlo široko područje od prvog Galileovog termometra, [6], [5] do najsloženijih plinskih termometara koji se koriste za definiciju termodinamičkih temperatura fiksnih točaka [46], [38]. Akustički i ultrazvučni termometri spadaju u primarne termometre.

Mjerenje temperatura zasniva se na mjerenju brzine zvuka ovisno o termodinamičkoj temperaturi [2], [47]. Indikatori vršne temperature ne mjere kontinuirano temperaturu nego svojom promjenom fizičkog oblika ili boje ukazuju koja je najviša temperatura dostignuta. Optička vlakna za mjerenje temperature koriste se za mjerenja temperature uvjetima u teško dostupnim mjestima (podvodni kabeli) ili gdje složeni uvjeti okoliša (jaka elektromagnetna polja, eksplozivna atmosfera) onemogućavaju primjenu jednostavnijih mjerila temperature. Zasnivaju se na prijenosu energije zračenja kroz optičko vlakno koja je proporcionalna temperaturi crnog tijela, na prijenosu svjetlosne energije aktivne fluorescentne tvari smještene na vrhu optičkog vlakna ili na promjeni indeksa loma uzduž optičkog vlakna ovisno o temperaturi [48].

### Električni kontakti temperaturni osjetnici

Električni kontakti temperaturni osjetnici imaju najširu primjenu kao elementi većih mjernih sustava jer vrše pretvorbu iz domene toplinske energije u jedan od oblika električnog signala (napon, struja, otpor). Slika 18 prikazuje podjelu te vrste termometara.



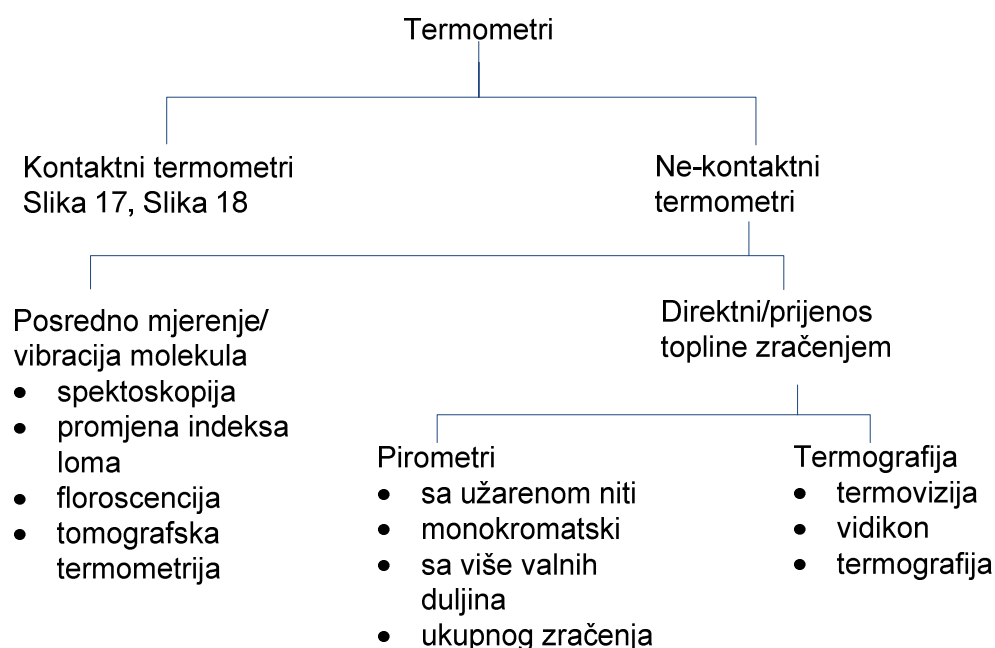
**Slika 18 Podjela električnih kontaktnih termometara, prema [7]**

Prema načinu djelovanja u električni termometri mogu se razdvojiti generatore signala (aktivne) ili modulare signala (pasivne), ovisno o potrebi za kontinuiranim dotokom energije za pružanje informacije o temperaturi. Nadalje, pasivni pretvornici se mogu bazirati na električnim svojstvima vodiča ili poluvodiča. Termometri koji se zasnivaju na vodičima pokazuju gotovo linearnu promjenu svog otpora s temperaturom (platinska, bakrena, niklena žica ili silicijska pločica s primjesama u silistoru). Poluvodički termometri pokazuju u pravilu izrazito nelinearnu promjenu nekog svojstva (otpora, vodljivosti, napona proboja) ovisno o temperaturi. Aktivni

osjetnici baziraju se na generiranju termonapona ili šuma ovisno o temperaturi. Termoparovi, koji su najčešće korišteni termometri stvaraju napon na neizotermnim segmentima para žica od različitih materijala. Termometri šuma koriste činjenicu da na temperaturama iznad 0 K vibracije elektrona uzrokuju mjerljivu promjenu potencijala na krajevima vodiča proporcionalno apsolutnoj temperaturi.

### Ne-kontaktni temperaturni osjetnici

Slika 19 prikazuje klasifikaciju ne-kontaktnih temperaturnih senzora. Mjerenje se zasniva na ne-kontaktном prijenosu elektromagnetskog do termometra, te je temperatura proporcionalna intenzitetu dozračene energije.

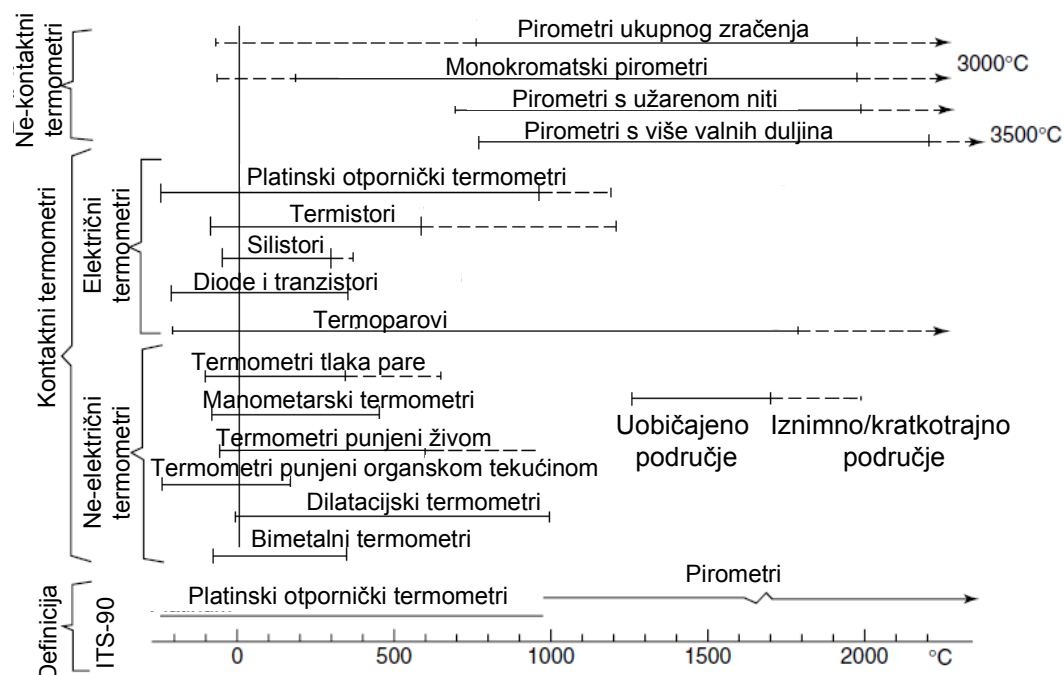


**Slika 19 Podjela bez kontaktnih termometra, prema [7]**

Razlikuju se dvije vrste ne-kontaktnih mjerenja temperature, ovisno o mjestu pretvorbe elektromagnetskog zračenja u neki drugi vid energije/informacije. Kod posrednih metoda iz utjecaja elektromagnetskog zračenja na materiju može procijeniti temperatura površine ili unutrašnjosti nekog objekta analizom upijanja, odbijanja, promjene indeksa loma dozračenog elektromagnetnog zračenja ili količinom intenzitetom novogeneriranog zračenja koje ima frekvenciju veću od upadnog (fluorescencija). Direktne metode usmjeravaju energiju zračenja pomoću optičkog sustava u osjetnik te se tako pretvara u proporcionalni mjerni signal. Za mjerenje je prvo upotrijebljena metoda sa užarenom niti što je omogućilo mjerenje samo visokih temperatura u crvenom dijelu vidljivog spektra sa valnom duljinom oko 650  $\mu\text{m}$ . Monokromatski pirometri imaju također osjetnik koji radi na jednoj valnoj duljin ali pokrivaju veće temperaturno područje. Pirometri sa više valnih duljina su monokromatski pirometri koji iz omjera izmjerenih zračenja izračunavaju temperaturu neovisno o emisivnosti objekta pomoću Planckovog zakona, dok pirometri ukupnog zračenja korištenjem mjere temperaturu pomoću Stefan-Boltzmannovog zakona



Moguća je prikazati i područja praktične primjene i umjeravanja termometara prema različitim vrstama termometara. Slika 20 grafički prikazuje takvu podjelu, prema [7] i [49], a podjela na vrste termometara je elaborirana u prethodno navedenom tekstu.



**Slika 20 Područje primjene termometara prema [49]**

U području primjene i umjeravanja termometara u praksi se razlikuju tri odvojena područja, koja zahtijevaju različite tehnike.

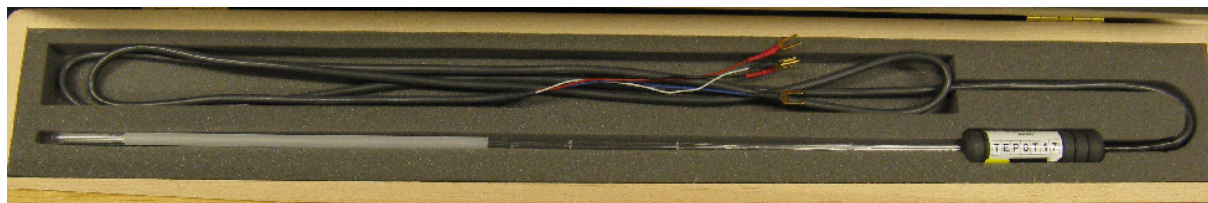
Na temperaturama ispod 150 K (-120 °C) svojstva materijala se značajno počinju razlikovati od onih na sobnoj temperaturi, te se to područje naziva niskotemperaturno područje. Električna vodljivost materijala posebice metala se značajno povećava, dok se toplinski kapacitet svih materijala značajno smanjuje sa snižavanjem temperature. To ima za posljedicu da je smanjenje gradijenata i toplinskih mostova vrlo otežano, pa se primjenjuju složenije tehnike za održanje temperaturne stabilnosti sustava [50]. Plinski termometar i termometri pare vodika su primarni etaloni u području do 24 K, koje se preklapa s kapsulnim platinskim otporničkim termometrom čije područje počinje na 13 K. U praksi se plinski termometar i termometri pare vodika koriste za realizaciju temperaturne ljestvice prilikom kojeg se provodi umjeravanje otpornih termometara koji se koriste kao sekundarni etaloni. Za temperature iznad 13 K sekundarni etaloni su kapsulni platinski otpornički termometri, a ispod te temperature željezo-rodij otporni termometri, koji iako konstrukcijski slični platinskim imaju puno veću osjetljivost u tom području.



**Slika 21** Plinski termometar za realizaciju temperaturne ljestvice u području 3 K do 24.5 K u institutu NMI, Delft, Nizozemska izvađen iz termostatisrane posude. Termometar je tijekom mjerenja montiran u spremniku s tekućim helijem, a umjerava se u tri temperaturne točke, [38].

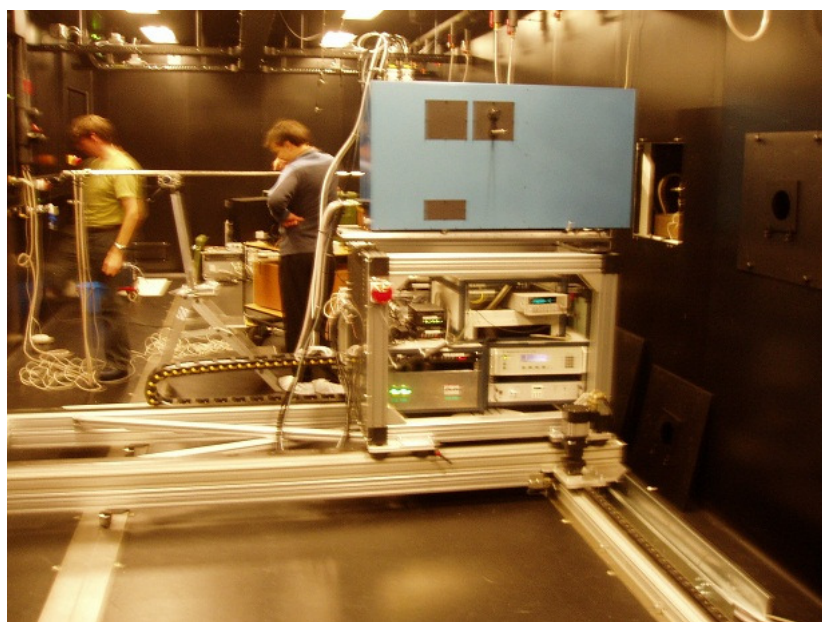
Sljedivost se etalonskih otpornih termometara najčešće prenosi umjeravanjem u bakrenom izotermalnom bloku s grijačima montiranim u plašt oko kojeg je tekući dušik ili helij, sa vakuumskom masti ili helijem za bolji toplinski kontakt. Od velikog broja termometara koji se koriste u tom području kao precizniji mogu se uz platinske otporničke termometre izdvojiti germanijski otpornički termometri, ugljični otporni termometri i diodni termometri, koji zbog svoje nelinearnosti zahtijevaju veći broj (15 do 30) umjernih točaka [51].

U srednjem temperaturnom području od 150 K do 350 °C odvija se najveći dio mjeriteljske aktivnosti, te su etaloni i mjerila lako komercijalno dostupni. Primarni i sekundarni etaloni su platinski otpornički termometri, dok se prijenos sljedivosti odvija usporedbenim umjeravanjem pomoću izotermalnih blokova koji mogu biti uronjeni u različite termalne medije radi boljeg prijenosa topline.



**Slika 22** Etalonski platinski otporni termometar (SPRT) Hart Scientific model 5681, serijski broj 1591, korišten za realizaciju temperaturne ljestvice u LPM-u.

Temperaturni mediji su ovisno o temperaturi metanol ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), perfluorokarbonske tekućine ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), voda ( $5$  do  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), mineralna ulja ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), laka silikonska ulja ( $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), teška silikonska ulja ( $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), te smjese soli kalij nitrata i natrij nitrita ( $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [52]. U tom području koristi se najviše vrsta mjerila, te su prisutna gotovo sva kontaktna mjerila. Ne-kontaktni termometri imaju praktičnu primjenu već od  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , no tek od  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  prijenos topline se u značajnijoj mjeri odvija zračenjem, te se u termometriji to područje naziva visokotemperaturno. Primarni etaloni za interpolaciju su platinski otpornički termometar (do  $971\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) i pirometar (iznad  $971\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) umjereni u fiksnim točkama, dok se u praktičnom mjeriteljstvu koriste kao radni etaloni za kontaktnu termometriju iznad  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$  termoparovi od plemenitih metala (tip S, tip R, Pt/Pd, Au/Pd) također umjereni u fiksnim točkama.



**Slika 23: Pirometar za primarnu realizaciju temperaturne ljestvice od  $971\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$  [53] , NMI Delft, Nizozemska.**

Prijenos sljedivosti kontaktnom metodom vrši se slično kao i u srednje-temperaturnom usporedbenim umjeravanjima u izotermalnim blokovima uz veće gradijente zbog slabije vodljivosti keramičkih materijala koji se koriste. Poseban problem predstavljaju kemijski procesi koji se dešavaju u temperaturnim senzorima na visokim temperaturama te nepovratno oštećivanje termometara. Za diseminaciju temperaturne ljestvice za nekontaktnu termometriju koriste se crna tijela, kao i u srednje temperaturnom području, a kao radni etaloni koriste se kontaktni termometri do  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  te pirometri. Za umjeravanja najviše točnosti crna tijela se nalaze u fiksnim točkama ili toplinskim cijevima, [51]. Toplinska cijev je zatvoreni vakumirani sustav napunjen pogodnim medijem koji na toplijem dijelu vanskog plašta isparava dok se na hladnijem dijelu vanjskog plašta ukapljuje. Posljedica kontinuiranog faznog prijelaza je prijenos topline sa toplijeg na hladniji dio sustava i izjednačavanje temperaturnih razlika, pa tako crno tijelo smješteno u toplinsku cijev postaje jednoliko progrijano.



### 3 Teorijske podloge za procjenu mjerne nesigurnosti

Svako mjerenje nosi sa sobom nesigurnost te je jedan od primarnih ciljeva mjeriteljstva kao znanosti utemeljena procjena mjerne nesigurnosti. Rezultat mjerenja je samo približenje ili procjena mjerene veličine, te je potpun samo ako mu je pridružen navod o nesigurnosti mjerenja [54]. Prema Rječniku temeljnih i općih mjeriteljskih pojmova (*International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms*, VIM) [55] mjerna nesigurnost definira se kao parametar pridružen mjernom rezultatu koji označuje rasipanje vrijednosti, što se smije razborito pripisati mjernoj veličini. Koncept mjerne nesigurnosti uveden je 1993. g. kad su vodeće međunarodne metrološke organizacije izdale Vodič za iskazivanje mjerne nesigurnosti (*Guide to the Expression of Uncertainty of measurements*, GUM u nastavku) [56], sa ciljem da se ujednače poimanja mjerne nesigurnosti, pogrešaka i iskaza rezultata. Ideja mjerne nesigurnosti u GUM-u temelji se izmjerenim vrijednostima i procijenjenoj nesigurnosti a ne na "pravoj" vrijednosti i pogrešci koje su obje nepoznate. Naime, nesigurnost mjernog rezultata odražava pomanjkanje točnog znanja vrijednosti mjerene veličine. Mjerni rezultat je i nakon ispravaka utvrđenih sustavnih djelovanja, zbog nesigurnosti koja potječe od slučajnih djelovanja i zbog nesavršenosti ispravaka sustavnih djelovanja, još uvijek samo procjena vrijednosti mjerene veličine. Mjerni rezultat može nakon ispravaka biti neodredivo blizu "prave" vrijednosti, ali može biti i daleko, pa prema tome se ne smije nesigurnost mjernog rezultata proglasiti preostalom nepoznatom pogreškom. Pod "istinitom" vrijednošću se smatra vrijednost sukladna definiciji određene posebne veličine koja bi se dobila savršenim mjerenjem, a po prirodi je neodrediva [56]. Mjernu nesigurnost kao kvantitativnu kategoriju valja razlikovati od točnosti mjerenja koja je kvalitativne prirode, iako se kolokvijalno smatra da točnije mjerenje daje rezultat bliže „pravom“. Točnije mjerenje je ono kojem je na temelju izračuna dodijeljena manja mjerna nesigurnost [56]. Pogreška mjerenja je mjerni rezultat umanjen za pravu vrijednost mjerne veličine.

GUM je jedan od najznačajnijih dokumenata za jednoznačno tumačenje mjernih rezultata i uspoređivanje rezultata mjerenja te će svi rezultati mjerenja u sklopu ove disertacije biti prikazani u skladu sa preporukama iz GUM-a. Zbog specifičnosti procesa umjeravanja koji nije u dovoljnoj dubini mogao biti pokriven u GUM-u, europska organizacija European co-operation for Accreditation (EA) izdala je 1999. godine dokument EA-4/02: *Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration* [57]. Tako je GUM utemeljio opća pravila za proračun i iskazivanje mjerne nesigurnosti sa svrhom da budu primjenjiva na širokom spektru mjerenja, EA-4/02 dokument detaljnije opisao metode koje se koriste u umjernim laboratorijima, te nedvosmisleno opisao i uskladio način proračuna i iskazivanja nesigurnosti rezultata mjerenja prema GUM-u.

Izvori mjerne nesigurnosti su pojave koje pridonose našoj nemogućnosti da mjerenjem dobijemo „pravu“ vrijednost mjerene veličine. U literaturi se najčešće spominju slijedeći izvori mjerne nesigurnosti:

- a) nepotpuna realizacija mjerne veličine,

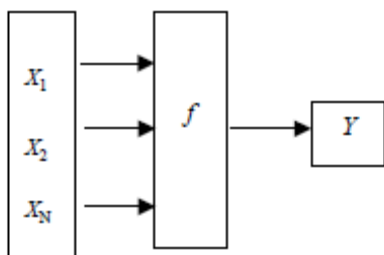
- b) nesavršeno ostvarenje određenja mjerne veličine,
- c) nedovoljno poznavanje djelovanja uvjeta okoliša na mjerenje ili nesavršeno mjerenje uvjeta okoliša,
- d) nedovoljno konačno razlučivanje instrumenta ili prag pokretljivosti,
- e) netočne vrijednosti mjernih etalona,
- f) netočne vrijednosti konstanti i drugih parametara dobivenih iz vanjskih izvora i upotrebljavanih u proračunu,
- g) približna određenja i pretpostavke uključene u mjernu metodu i postupak,
- h) promjene ponovljenih opažanja mjerene veličine u očigledno istovjetnim uvjetima.

### 3.1 Procjena standardne mjerne nesigurnosti

Ukupni rezultat mjerenja je najčešće složena funkcija više veličina koje se mogu izmjeriti ili moraju procijeniti tijekom izvođenja eksperimenta, jer provođenje vrlo velikog broja ponovljenih mjerenja u kojima bi se sukcesivno mijenjale te veličine i promatrao njihov utjecaj na rezultat mjerenja ne bi bilo isplativo. Takav funkcijski odnos naziva se matematički model mjerenja. Matematički model može biti takav da je skalarni odnos između neposredno mjerivih ulaznih veličina  $X_i$  ( $i=1,2,3,\dots,N$ ) i mjerene veličine,

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (24)$$

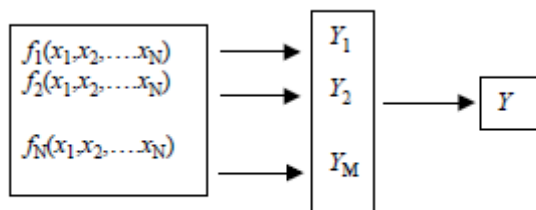
kao što prikazuje Slika 24:



**Slika 24: Matematički model mjerenja skalarnog tipa**

Ulazne veličine  $X_1, X_2, \dots, X_N$  o kojima ovisi izlazna veličina  $Y$  mogu se same promatrati kao mjerene veličine i mogu same ovisiti o drugim veličinama, uključujući ispravke i faktore ispravka zbog sustavnih djelovanja, čime matematički model mjerenja postaje složeniji, te nekada i nije moguć zapis u eksplicitnom obliku. Takav tip definicije matematičkog modela mjerenja naziva se vektorski, Slika 25





**Slika 25: Matematički model mjerenja vektorskog tipa**

Sa  $y$  se označava procjena mjerne veličine  $Y$  na temelju procjena  $x_i$  ulaznih veličina  $X_i$ :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (25)$$

Procijenjeno standardno odstupanje pridruženo procjeni izlazne veličine  $y$  naziva se složena standardna nesigurnost  $u_c(y)$ , određena na temelju standardnih odstupanja svake ulazne veličine  $x_i$ , koja se nazivaju standardne nesigurnosti  $u(x_i)$ . O tome koje sve veličine treba uzeti u obzir obično određuje tražena točnost mjerenja, budući da je ovaj rad istraživački u matematičkom modelu biti će obuhvaćene sve poznate utjecajne veličine a analizom rezultata mjerenja će se zaključivati o traženim točnostima.

Prilikom računanja standardne mjerne nesigurnosti prema preporukama GUM-a sastavnice mjerne nesigurnosti svrstavaju se u dvije osnovne skupine (skupina A i skupina B) i to prema načinu procjene nesigurnosti, a ne prema svojstvima samih sastavnica.

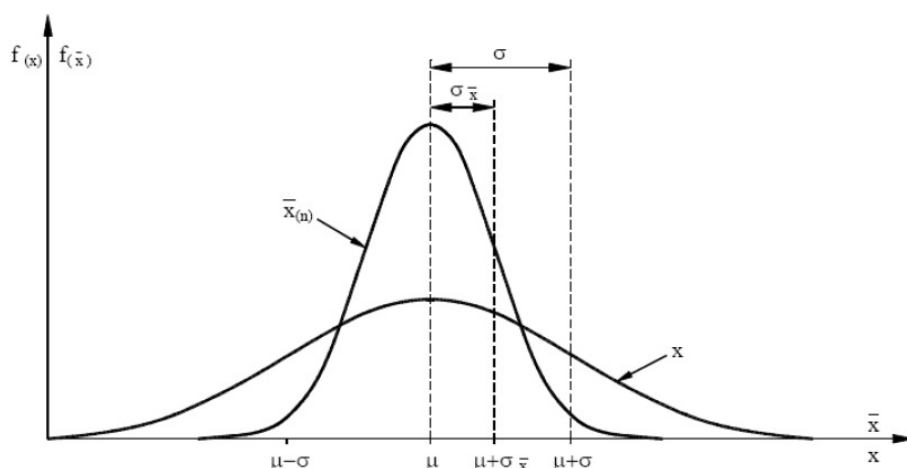
Skupina A (Tip A): sastavnice nesigurnosti kojih se vrijednost procjenjuje na osnovi niza ponovljenih mjerenja statističkim postupcima.

Skupina B (Tip B): sastavnice nesigurnosti kojih se vrijednost procjenjuje drugačije, npr. iz iskustva, iz podataka proizvođača, priručnika, opažanjem.

### **Računanje standardne nesigurnosti metodom A**

Nesigurnost tipa A određuje se eksperimentalno, ponavljanjem mjerenja i računanjem standardnog odstupanja rezultata ponovljenih mjerenja.

U obradi rezultata mjerenje koriste se statističke metode. Niz od  $n$  ponovljenih mjerenja smatramo slučajnim uzorkom (hipotetičkog) osnovnog skupa od beskonačno mnogo mogućih rezultata mjerenja iste (vremenski nepromjenjive) mjerne veličine  $q_j$ . Aritmetička sredina uzorka,  $\bar{q}$  i eksperimentalno standardno odstupanje  $s(q)$  slučajne su varijable i razlikuju se od uzorka do uzorka. Aritmetičke sredine uzorka imaju najveću frekvenciju oko aritmetičke sredine osnovnog skupa  $\mu_q$  prema određenim razdiobama, npr. Gaussovoj, Slika 26 ili Studentovoj. Takvo grupiranje rezultata opaženo je odavno u mjeriteljskoj praksi, a teoretska potvrda dana je uporabom Središnjeg graničnog teorema [56].



**Slika 26: Razdiobe pojedinačnih očitavanja i aritmetičkih sredina**

Na temelju tih razdioba može se izračunati kolika je vjerojatnost da se slučajna varijabla nalazi u nekom rasponu vrijednosti, npr. u intervalu simetrično postavljenom u odnosu na aritmetičku sredinu osnovnog skupa  $\mu_q$ .

Zadatak mjeritelja je da na temelju ograničenog broja mjerenja računajući srednju vrijednost uzorka  $\bar{q}$  i  $s(q)$  procjeni aritmetičku sredinu osnovnog skupa  $\mu_q$  tj. (pravu) vrijednost mjerene veličine i konačno standardno odstupanje  $\sigma$ . Aritmetička sredina uzorka koja računa se na slijedeći način

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k \quad (26)$$

najbolje aproksimira pravu vrijednost mjerene veličine ali općenito nije jednaka (pravoj) vrijednosti mjerene veličine, i ne znamo da li se i koliko od nje razlikuje dok ne uzorkujemo cijeli osnovni skup, što u praksi nikada ne radimo. Međutim na temelju poznatih parametara uzorka i korištenjem centralnog graničnog teorema može se procijeniti raspon vrijednosti u kojem očekujemo s unaprijed odabranom pouzdanošću da se nalazi prava vrijednost mjerene veličine. Pojedinačna mjerenja razlikuju se po vrijednostima zbog slučajnih promjena utjecajnih veličina ili slučajnih djelovanja. Eksperimentalna varijancija tih mjerenja koja daje procjenu varijancije razdiobe vjerojatnosti veličine  $q$ , dana je izrazom:

$$s^2(q_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2 \quad (27)$$

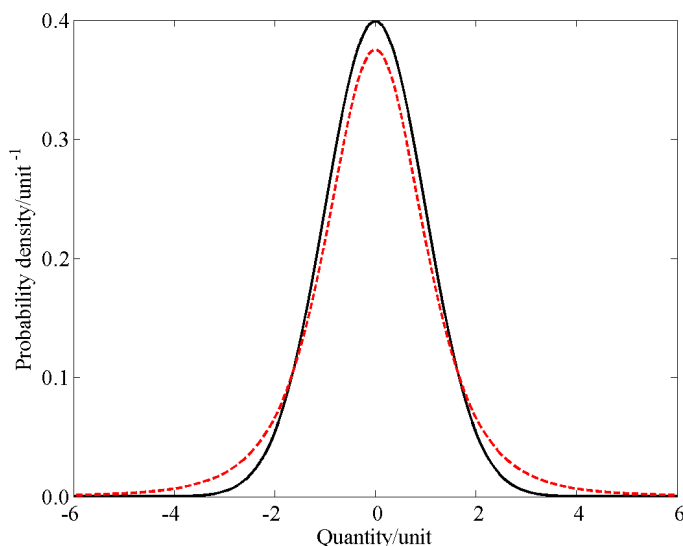
Ta procjena varijancije i njezin pozitivni drugi korijen  $s(q_k)$ , koji se naziva eksperimentalnim standardnim odstupanjem opisuju promjenljivost mjernih vrijednosti  $q_i$ , ili točnije njihovo rasipanje oko njihove srednje vrijednosti  $\bar{q}$ .

Najbolja procjena standardne nesigurnosti vrste A računa se kao pozitivni korijen varijance:

$$u^2(x_i) = \frac{s^2(q_k)}{n} = s^2(\bar{q}) \quad (28)$$



Ako se procjena ulazne veličine temelji na malom broju ponovljenih mjerenja, standardna nesigurnost dobiva se iz Studentove razdiobe uz faktor Studentove razdiobe  $t(n)$ , koji ovisi o broju tih podataka i traženoj vjerojatnosti. Pod malim brojem ponovljenih mjerenja smatramo teoretski 30, kada Studentova razdioba približava normalnoj, odnosno u dobroj mjeriteljskoj praksi manje od 10 ponovljenih mjerenja [56], [58].



**Slika 27** Prikaz normalne razdiobe prikazan punom crtom i t-razdiobe (Studentove) prikazan crtkano za broj stupnjeva slobode  $\nu=5$ , [56].

Studentova razdioba nam omogućava da na bazi malog uzorka procijenimo očekivanje  $\mu_k$  i varijancu  $\sigma^2$  na varijable  $q$  osnovnog skupa iz kojeg potječe uzorak. Ako je  $q$  normalno distribuirana slučajna varijabla, pri čemu smo nakon  $n$  mjerenja izračunali aritmetičku sredinu  $\bar{q}$  prema (26), sa standardnim odstupanjem  $s(q)$  procijenjenim prema (28), tada je razdioba varijable

$$t(\nu) = \frac{(\bar{q} - \mu_k)}{s(q)} \quad (29)$$

t-razdioba ili Studentova razdioba s  $\nu=n-1$  stupnjem slobode. Za unaprijed zadanu pouzdanost i broj stupnjeva slobode  $\nu$  može se direktno očitati iz tablica  $t(\nu)$ , koji nam govori koliko treba proširiti faktor pokrivanja  $k$  da bismo dobili istu razinu pouzdanosti kao i kod normalne razdiobe.

### Testiranje na stršeće vrijednosti Grubbsovom metodom

Pri analizi rezultata mjerenja koje se svrstavaju u skupinu A može se pojaviti rezultat čija vrijednost odstupa značajno od ostalih, te se ona nazivaju stršeća vrijednost (engl: outlier, hrv. stršeća, izdvojena, atipična vrijednost). Postoje dvije mogućnosti za pojavljivanje takvih vrijednosti:

- u prvom slučaju uzorak se pojavio slučajno. Ako je tome tako, treba zadržati tu vrijednost jer pripada populaciji koju ispitujeemo te nastaviti analizu sa svim dostupnim uzorcima.
- uzorak se pojavio greškom - problem s opremom, rukovanjem, gruba greška, nestabilno stanje, itd., te bi uključivanje ovakvog podatka moglo značajno primijeniti rezultat jer ne opisuje na pravi način populaciju koju ispitujeemo, te ga treba isključiti.

Postoji nekoliko metoda za testiranje stršećih vrijednosti. Sve metode prvo kvantificiraju koliko je jedan ili više rezultata odaljeno od ostalih. To može biti razlika između stršeće vrijednosti i srednje vrijednosti ukupnog uzorka ili između stršeće vrijednosti i srednje vrijednosti uzorka bez stršeće vrijednosti i sl. Slijedeći korak je normalizacija takve razlike s nekom vrstom rasipanja kao što je standardna devijacija ili raspon podataka. Na kraju se može izračunati vrijednost P koja odgovara na pitanje: ako su svi uzorci iz normalne populacije, koja je vjerojatnost da slučajno dobijemo stršeću vrijednost tako daleko od ostalih vrijednosti? Ako je vrijednost P mala, može se zaključiti da je odstupanje stršeće vrijednosti od ostalih vrijednosti statistički značajno [59].

Međunarodni standardi preporučuju način tretiranja stršećih vrijednosti ovisno o području primjene. Tako naprimjer Smjernica ISO 5725- „*Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*“) navodi u poglavljima 7.3.2.1 i 7.3.3.2 da vrijednosti P za koje je razina pouzdanosti od 95% proglašavaju sumnjivima, a one sa razinom pouzdanosti od 99% mogu proglasiti statističkim stršećim vrijednostima [60].

Jedna od najčešće korištenih metoda testiranja podataka na stršeće vrijednosti je zbog jednostavnosti Grubbsova metoda [61]. Prvi korak je određivanje omjera  $Z_j$  koji opisuje odstupanje potencijalne stršeće vrijednosti  $q_j$  od srednje vrijednosti uzorka  $\bar{q}$  podijeljeno sa standardnim odstupanjem uzorka  $s(q)$  :

$$Z_j = \frac{|\bar{q} - q_j|}{s(q)} \quad (30)$$

Treba imati na umu da je srednja vrijednost uzorka u jednadžbi (30) izračunata uključujući i stršeću vrijednost, te da je u normalnoj populaciji 5% uzoraka udaljeno više od 1,96 standardnih devijacija od srednje vrijednosti. Dakle generalno srednja vrijednost populacije nije poznata (osim u primjerima osiguranja kvalitete, gdje je *de facto* zadana), pa stršeća vrijednost povećava brojnik i nazivnik jednadžbe (30). Grubbs je izračunao kritične vrijednosti omjera  $Z_j$  za razinu pouzdanosti P od 95 % i 99 % nakon kojih je realno pretpostaviti da je uzorak stršeća vrijednost, te ih je prikazao tablično. Rosner [62] je kasnije metodu proširio tako da se može istovremeno testirati više stršećih vrijednosti, te je metoda prozvana „najveća studentizirana devijacija“ ESD (engl.: *extreme studentized deviate*). U literaturi se Grubbsova metoda i ESD najčešće koriste kao sinonimi.

Izračunavanje kritične vrijednosti Grubbove funkcije za različit broj uzoraka je zahtjevno, originalne vrijednosti računane su simulacijskim metodama [62], korištenjem iterativne Monte Carlo metode (IMCI) koja pruža zadovoljavajuću točnost

na velikom broju uzoraka [63] ili programske pakete MINITAB i Matlab. Takav način predstavlja poteškoću za svakodnevni rad u kome se najčešće koristi program MS Excel, no na temelju literature [64, 63] kvadrat omjera iz jednadžbe (30) -  $(Z_i)^2$  može uz malu prilagodbu prikazati funkcijom kumulativne beta raspodjele, te se onda može inverzijom funkcije beta raspodjele direktno u MS Excelu izračunati kritična vrijednost Grubbsove metode, kao funkciju broja uzoraka i razine pouzdanosti.

Prema [64] kritična vrijednost C za Grubbsovu metodu je:

$$C = \sqrt{\text{betadist}^{-1}(\sqrt[m]{1-\alpha}) \frac{(m-1)^2}{m}} \quad (31)$$

uz

gdje je

- $\text{betadist}^{-1}(\ )$ , inverzna funkcija kumulativna beta raspodjele, gotova funkcija u MS Excelu
- m – broj mjerenja u kojem se traži stršeća vrijednost
- $\alpha$  razina pouzdanosti.

Tako se na temelju Grubbsove metode može zaključiti da ako je za testirani podatak  $q_j$  iz niza mjerenja

$$Z_j > C \quad (32)$$

odnosno vrijednost omjera  $Z_j$  iz računat prema (30) veći od kritične vrijednosti C računate prema (31), testirani podatak je stršeća vrijednost.

### Proračun standardne nesigurnosti B vrste

Teoretski bi bilo zanimljivo pokušati sve sastavnice mjerne nesigurnosti odrediti eksperimentalno kako bi one bile nesigurnosti tipa A, međutim zbog ograničenog vremena i sredstava mjerni rezultat je često proizvod samo jednog mjerenja ili drugih „uvezenih“ podataka, pa se nesigurnost procjenjuje znanstvenom prosudbom na temelju svih mogućih informacija o mogućim vrijednostima ulazne veličine, tj. na druge načine.

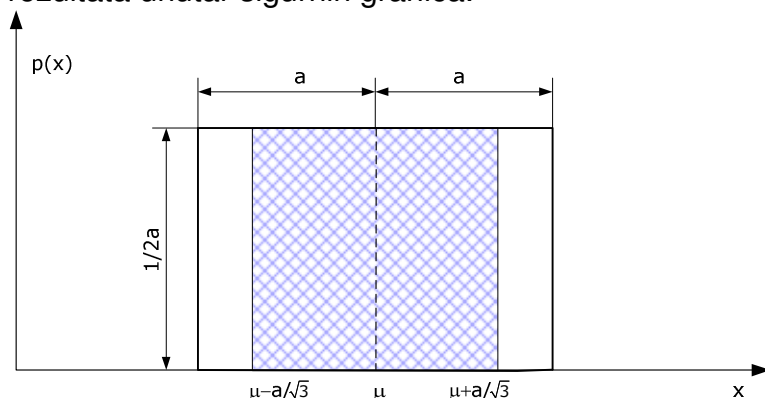
Procjena nesigurnosti tipa B može se temeljiti na:

- specifikacijama mjerne opreme
- podacima o umjeravanju mjerila
- nesigurnosti korištenih podataka koji su preuzeti iz priručnika ili drugih izvora
- podacima o ponovljivosti i obnovljivosti
- podacima o ranije provedenim sličnim mjerenjima
- iskustvu i znanju o svojstvima relevantnih mjerila i mjernih objekata
- raznim drugim informacijama kao što su: zaokruživanje, razlučivost i histereza

Procjena sastavnica mjerne nesigurnosti B-vrste temelji se na apriornim razdiobama. Ovdje postoje različiti slučajevi s obzirom na ulaznu veličinu. Ako je poznata samo jedna vrijednost ulazne veličine, tada se ona i upotrebljava za procjenu ulazne

veliĉine. U ovom sluĉaju mjerna se nesigurnost treba odrediti na temelju iskustva ako ona nije nigdje navedena. Ako se za veliĉinu  $X_i$  moŹe pretpostaviti razdioba vjerojatnosti, tada kao procjenu  $x_i$  ulazne veliĉine i pridruŹenu standardnu nesigurnost  $u(x_i)$  treba uzeti redom odgovarajuće oĉekivanje ili oĉekivanu vrijednost i drugi korijen varijancije te razdiobe.

Ukoliko su o nekom instrumentu poznate samo maksimalne greške navedene u specifikaciji oznaĉene kao  $\pm a$  (graniĉne pogreške) i ukoliko nema nikakvih podataka o distribuciji mjerene vrijednosti unutar sigurnih granica, pretpostavlja se jednaka vjerojatnost pojavljivanja izmjerene veliĉine unutar intervala  $\pm a$ . Takva razdioba naziva se pravokutnom Slika 28 i predstavlja najnepovoljniju razdiobu mjernog rezultata unutar sigurnih granica.



**Slika 28 Pravokutna razdioba sa pripadajućim vjerojatnošću**

Oĉekivana vrijednost  $x_i$  mjerene veliĉine nalazi se u središtu intervala, tj.  $x_i = (a_- + a_+)/2$  sa pridruŹenom varijancijom :

$$u(x_i)^2 = \frac{(a_- + a_+)^2}{12} \quad (33)$$

Ako se sa  $2a$  oznaĉi razlika izmeĊu graniĉnih vrijednosti jednaĊba (33) poprima oblik:

$$u(x_i)^2 = \frac{a^2}{3} \quad (34)$$

Mjerna nesigurnost izmjerene veliĉine se iskazuje standardnim odstupanjem pa se nesigurnost tipa B kod procjene na temelju graniĉne pogreške odreĊuje pomoću jednaĊbe:

$$u_B = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (35)$$

Osim pravokutne , moŹe se pretpostaviti trokutna ili trapezna razdioba. Ukoliko se usvoji pretpostavka da su izmjerene vrijednosti u sredini intervala najvjerojatnije

razdioba postaje trokutna  $u_B = \frac{a}{\sqrt{6}}$ , ili ako postoje podaci da je vjerojatnost pojavljivanja izmjerene vrijednosti veća u području  $a \cdot \beta$ , nego na rubovima intervala pogodno je upotrijebiti trapeznu razdiobu  $u_B = \frac{a}{\sqrt{6}} \cdot \sqrt{1 + \beta^2}$ .

### 3.2 Proračun standardne nesigurnosti izlazne veličine

Mjerena veličina  $Y$  ovisi o više ulaznih veličina  $X_1, X_2, \dots, X_n$  prema funkciji  $f$ .

Ulazne veličine mogu biti:

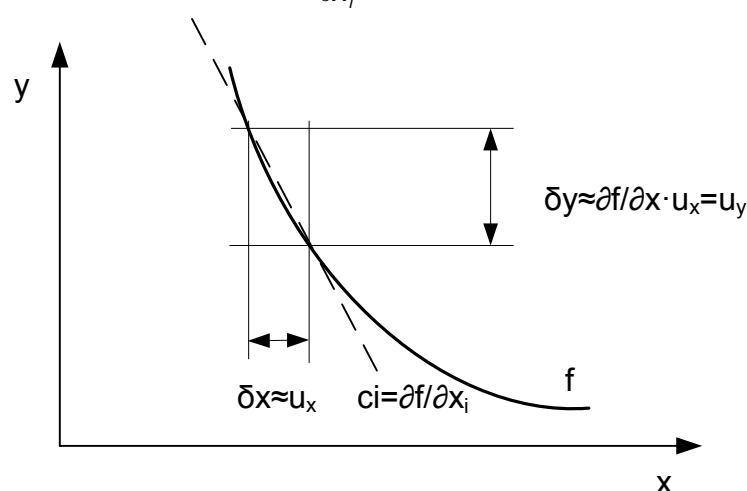
- međusobno neovisne (nekorelirane),
- korelirane.

Ako su veličine nekorelirane onda promjena jedne ne uzrokuje promjenu ni jedne od preostalih ulaznih veličina. Standardna nesigurnost  $u_i(y)$  pridružena procjeni izlazne veličine dobiva se iz standardne nesigurnosti pridružene procjeni  $x_i$  ulazne veličine, a njen kvadrat se računa prema slijedećem izrazu:

$$u_i^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (36)$$

gdje su  $u(x_i)$  standardne nesigurnosti ulaznih veličina  $x_1, x_2, \dots, x_n$  procijenjene metodom tipa A ili tipa B. Jednadžba (36) se temelji na prvom približenju Taylorovog reda. Kada je funkcija  $f$  značajno nelinearna potrebno je računati i sa višim članovima Taylorovog reda.

Parcijalne derivacije  $\frac{\partial f}{\partial x_i}$  nazivaju se koeficijenti osjetljivosti  $c_i$  i određuju se za



Slika 29 Grafički prikaz koeficijenata osjetljivosti funkcije  $y=y(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$

vrijednosti  $X_i=x_i$ . Koeficijenti osjetljivosti pokazuju za koliko se promijeni procijenjena veličina  $y$  kad se pojedina od procijenjenih veličina  $x_1, x_2, \dots, x_n$  promijeni za mali iznos

$\Delta x_i$ . U slučaju da se derivacije funkcije  $I$  ne mogu analitički izraziti, koeficijenti se računaju numeričkim metodama.

Ako su ulazne veličine međusobno korelirane sastavljena varijancija računa se izrazom:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (37)$$

gdje su  $x_i$  i  $x_j$  procjene veličina  $X_i$  i  $X_j$ , a  $u(x_i, x_j) = u(x_j, x_i)$  procijenjena je kovarijanca pridružena procjenama  $x_i$  i  $x_j$ ,  $u(x_i, x_j) = r(x_i, x_j) \cdot u(x_i) \cdot u(x_j)$  gdje je  $-1 \leq r(x_i, x_j) \leq +1$

### 3.3 Određivanje proširene mjerne nesigurnosti

Proširena mjerna nesigurnost je veličina koja određuje interval oko mjernog rezultata za koji se može očekivati da obuhvaća veliki dio razdiobe vrijednosti koje bi se razumno mogle pripisati mjerenoj veličini. Povećana nesigurnost dobiva se množenjem sastavljene standardne nesigurnosti faktorom proširenja  $k$ , a označuje se s  $U$ .

$$U = k \cdot u_c(y) \quad (38)$$

Vrijednost faktora proširenja  $k$  može se odrediti samo ako je poznata razdioba vjerojatnosti svake ulazne veličine i ako se te razdiobe sastavljaju da bi se dobila razdioba izlazne veličine. Procjene  $x_i$  ulaznih veličina i njihove standardne nesigurnosti  $u(x_i)$  apriori nisu dostatne za pretpostavku da je u pitanju normalna razdioba, premda se u velikom broju slučajeva rutinskih mjerenja tako radi korištenjem Središnjeg graničnog teorema pa time uzimanje  $k=2$  daje interval uz vjerojatnost od približno  $P=95\%$ . Naime, ako je mjerena izlazna veličina  $Y$  funkcija ulaznih veličina  $X_i$ ,

$$Y = \sum_{i=1}^n c_i X_i \quad (39)$$

središnjim graničnim teoremom dokazuje se da razdioba funkcije  $Y$  može aproksimirati normalnom razdiobom, s očekivanjem

$$E(x) = \sum_{i=1}^n c_i E(x_i) \quad (40)$$

i varijancom

$$\sigma^2(Y) = \sum_{i=1}^n c_i^2 \sigma^2(X_i) \quad (41)$$

uz uvjet da su ulazne veličine  $X_i$  neovisne te da je varijanca  $\sigma^2(Y)$  značajno veća od pojedinačnih doprinosa  $c_i^2 \sigma^2(X_i)$  koji imaju ne-normalnu razdiobu.

Tema ove disertacije predstavlja razvoj primarnog etalona, te će se svaki rezultat testirati na broj stupnjeva slobode polazeći od pretpostavke da je razdioba vjerojatnosti veličine  $(y - Y) / u_c(y)$   $t$ -razdioba prema [56]. Pri tome je faktor proširenja  $k = t_p(v_{\text{eff}})$  koji se temelji na stvarnom broju stupnjeva slobode  $v_{\text{eff}}$  nesigurnosti  $u_c(y)$  dobivene iz Welch–Satterthwaiteove formule

$$v_{\text{eff}} = \frac{u_c^2(y)}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (42)$$

Proširena nesigurnost će stoga biti izražena kao:

$$U_P = t_p(v_{\text{eff}}) \cdot u_c(y), \quad (43)$$

te će se tako definirati interval koji ima traženu razinu pouzdanosti  $P$ . Za ulaznu veličinu sa normalnom normalnu razdiobom se broj stupnjeva slobode uzima kao  $v=n-1$ , dok za kvadratnu kao najčešću *a priori* razdiobu se uzima da broj stupnjeva slobode teži u beskonačnost,  $v \rightarrow \infty$ . Za svaki mjerni rezultat za koji se pokaže da se ne vrijedi pretpostavka normalne razdiobe bit će naveden broj efektivnih stupnjeva slobode, te će faktor proširenja biti izračunat koristit će se Tabela 8 prema [56]:

**Tabela 8 Faktor  $t_p$   $t$ -razdiobe ovisno o broju stvarnih stupnjeva slobode  $v_{\text{eff}}$  za razine pouzdanosti 68,27%, 95,45% i 99,73% (koje odgovaraju faktoru proširenja kod normalne razdiobe  $k=1, 2, 3$ )**

$v_{\text{eff}}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	40	50	100	$\infty$
$P=$ 68,27%	1,84	1,32	1,20	1,14	1,11	1,09	1,08	1,07	1,06	1,05	1,03	1,03	1,02	1,01	1,01	1,005	1,0
$P=$ 95,45%	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,32	2,28	2,18	2,13	2,09	2,06	2,05	2,025	2,0
$P=99,73\%$	235,80	19,21	9,22	6,62	5,51	4,90	4,53	4,28	4,09	3,96	3,59	3,42	3,27	3,20	3,16	3,077	3,0





## 4 Razvoj etalonskog sustava za ostvarenje temperaturne ljestvice ITS-90 u području od -38,8344 °C do 660,323 °C

### 4.1 Postojeći etalon temperature

Laboratorij za procesna mjerenja ima 50 godišnju tradiciju u mjerenju procesnih veličina kao što su tlak, temperatura, vlažnost i dr. s najmanjim mjernim nesigurnostima na području Republike Hrvatske. Proglašenjem neovisnosti Republike Hrvatske 1990. g. pojavila se potreba za utemeljenjem mjeriteljskog sustava. Odabran je distribuirani model koji je preferirao daljnji razvoj izvrsnosti u postojećim laboratorijima, te je stoga većina (7 od 9) laboratorija izabranih sa nositelje razvoja Nacionalnog etalona za Sveučilišta u Zagrebu. LPM je 2002. proglašen Nacionalnim laboratorijem za temperaturu i tlak, a 2009. g. za vlažnost. Postojeća metoda osiguranja sljedivosti mjerila temperature u LPM-u sekundarnog je tipa. Zasniva se na umjeravanju prijenosnih etalona u Institutu PTB u Berlinu koji eksperimentalno održava Međunarodnu temperaturnu ljestvicu ITS-90 u punom opsegu. Za prijenosne etalone odabrana su dva stabilna etalonska platinska termometra (SPRT) u području od -40 °C do 660 °C, te dva etalonska termopara tip S (platina / platina 10 % rodij) za područje od 660 °C do 1050 °C. Za mjerenje signala etalonskih termometara i termometara koji se umjeravaju koriste se otporni mostovi i fiksni otpornici, dok se za mjerenje termonapona etalonskih termoparova upotrebljavaju multimetri električnih veličina. Važniju opremu koja sačinjava etalonsku liniju prikazuje tabela Tabela 9

**Tabela 9 Pregled glavnih dijelova postojećeg etalona temperature, [65]**

Mjerno područje		Opis etalona	Proizvođač	Mjerna nesigurnost (k =2)
Temperatura -40 °C do 660 °C	- 40 °C do 30 °C 0 °C do 420 °C 420 °C do 660 °C	Etalonski platinski otporni termometar (25 Ω), l= 670 mm; d=7 mm, kvarcna cijev	ISOTECH 670/ HART 5681	1,2 mK 3,0 mK 5,0 mK
	0 do 440 Ω	Termometrijski most (DC)	Anton Paar MKT 100	0,5 ppm
	Rx/Rt = 0 do 3.9999	Termometrijski most (AC)	ASL F700 B	0,4 mΩ
	25 Ω	Etalonski otpornik	Tinsley 5685 25 Ω	2 ppm
	100 Ω	Etalonski otpornik	Leeds & Northrup CAT.4030-B	10 ppm
Temperatura 0 ° do 1200 °C	0 °C do 1100 °C 1100 do 1200 °C	Etalonski termopar (Typ S) l=750 mm; d=7 mm keramička zaštitna cijev	IMGC/ PTB	0,7 K 0,9 K
	10 mV 100 mV	Digitalni multimetar	Keithley -2001 PREMA 5017	1,57 μV 4,9 μV

LPM je razvio eksperimentalne procedure, matematički model umjeravanja i procjenu mjerne nesigurnosti neophodan za prijenos sljedivosti na sekundarne etalone, radne etalone te mjerila temperature, [66], [67] pomoću navedenih etalona i pomoćne mjerne opreme u području  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Metode se zasnivaju na usporedbenom umjeravanju u zonama kontrolirane temperature koje tijekom umjeravanja osiguravaju aksijalnu, radijnu i vremensku stabilnost temperature. U LPM-u najčešće korištene zone su kupke, termometrijske peći i fluidizirane kupke. Postupkom akreditacije kod njemačke akreditacijske agencije Deutsche Kalibrierdienst (DKD, sada Deutsche Akkreditierungsstelle, DAkkS) LPM je dokazao sposobnost umjeravanja etalona sa pripadajućim nesigurnostima u cijelom području akreditacije, čime je ostvarena međunarodna priznatost umjernica. Najbolju mjeriteljsku sposobnost umjeravanja mjerila temperature sekundarnome metodom (usporedbeno umjeravanje u izotermalnom bloku) prikazuje Tabela 10:

**Tabela 10 Najbolje mjeriteljske sposobnosti postojećeg etalona, [68]**

Mjerilo	Mjerno područje	Uvjeti umjeravanja	Mjerna nesigurnost	Opaska
Otporni termometri, termometri s direktnim očitanjem, pretvornici temperature	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	Ledena kupka	8.0 mK	Sekundarna fiksna točka
	$-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $0\text{ }^{\circ}\text{C}$	Glikolna kupka	10.0 mK	Usporedba s etalonskim platinskim otpornim termometrom (SPRT)
	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $95\text{ }^{\circ}\text{C}$	Vodena kupka	10.0 mK	
	$90\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $180\text{ }^{\circ}\text{C}$	Uljna kupka	12.0 mK	
	$180\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $660\text{ }^{\circ}\text{C}$	Fluidizirana kupka	100.0 mK	
Termoparovi	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	Ledena kupka	0.2 K	Sekundarna fiksna točka
	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $0\text{ }^{\circ}\text{C}$	Glikolna kupka	0.2 K	Usporedba s etalonskim platinskim otpornim termometrom (SPRT)
	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $95\text{ }^{\circ}\text{C}$	Vodena kupka	0.2 K	
	$90\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $180\text{ }^{\circ}\text{C}$	Uljna kupka	0.2 K	
	$180\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $660\text{ }^{\circ}\text{C}$	Fluidizirana kupka	0.6 K	
Termoparovi od plemenitih metala, termoparovi s pokazom, termoparovi s pretvornikom	$660\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$	Tunelska peć	1.2 K	Usporedba s etalonskim termoparom (STC)
			2.0 K	
Termoparovi od baznih metala	$> 660\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$	Tunelska peć	2,5 K	

Mjerne mogućnosti postojećeg etalona u osiguravanju sljedivosti prema ITS-90 te su zadovoljavajuće na razini sekundarnog laboratorija u postojećim ekonomskim okvirima. Pokriven je raspon temperatura u kojem postoji najveća potreba za umjeravanjem, te su zadovoljene potrebe većine industrijskih i dijela znanstvenih zahtjeva za traženom nesigurnošću. Sposobnost umjeravanja potvrđena je nakon dobivanja akreditacije većim brojem međulaboratorijskih usporedbi s njemačkim nacionalnim institutom PTB ostvarenih tijekom redovitog nadzora akreditacijske službe, Tabela 11

**Tabela 11 Pregled međulaboratorijskih usporedbi, sekundarna metoda**

Redni broj	Sudionici	Područje	Godina
1.	PTB-Laboratorij 7.31 Temperatura/ LPM	Temperatura -20 °C – 1000 °C	2002.
2.	EA -TH 10, (8 europskih laboratorija uključujući LPM),	Termoparovi 0 – 1083 °C	2003.
3.	PTB-Laboratorij 7.31 Temperatura/ LPM	Temperatura -10 °C – 500 °C	2003.
4.	PTB-Laboratorij 7.31 Temperatura/ LPM	Temperatura 0 °C – 550 °C	2006.
5.	PTB-Laboratorij 7.31 Temperatura/ LPM	Temperatura 0 °C – 100 °C	2009.

Daljnji razvoj sekundarne metode prijenosa sljedivosti ide u pravcu smanjivanja utjecaja izotermalnog bloka koji doprinosi sa 30 % do 90 % ukupnoj mjernoj nesigurnosti prilikom korištenja metode usporedbenog umjeravanja.

## 4.2 Poticaj za razvoj primarnog etalona

Paralelno sa stalnim poboljšavanjima u osiguranju sljedivosti postojećeg etalona temperature i smanjenja nesigurnosti umjeravanja započeta su u LPM-u istraživanja s ciljem ostvarivanja primarnog etalona temperature. Razloga za takvu odluku bilo je više:

- Postojeće razina nesigurnosti koje je pružao laboratorij nisu bile zadovoljavajuće jer su se pojavile potrebe iz mjeriteljskih, znanstvenih i proizvodnih institucija za umjeravanjem etalona sa manjim nesigurnostima koja se sekundarnom metodom ne mogu postići. Dužnost je nacionalnog etalona koji predstavlja vrh mjeriteljske piramide u svakoj zemlji da osigura mogućnost ostvarivanja lanca sljedivosti za umjerne laboratorije, koji pak mogu osigurati sljedivost za svakog korisnika.
- Postojeća eksperimentalna metoda ne omogućuje umjeravanje primarnih interpolacijskih etalona (SPRT-a) za vlastite potrebe sa zadovoljavajućom nesigurnošću. Tijekom transporta osjetljivih mjernih instrumenata zrakoplovom u neki od laboratorija koji održavaju ostvarenje Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90 redovito se pojavljuju štetni utjecaji (vibracije, udarci) koji uzrokuju dodatni izvor mjerne nesigurnosti te smanjuju radni vijek instrumenata. Nadalje, transport takvih instrumenata uzrokuje značajne logističke probleme i zahtijeva značajna materijalna sredstva.
- Primarni etaloni temperature, fiksne točke ne mogu se umjeriti korištenjem sekundarnih metoda. Također, ne postoji mogućnost da se karakteriziraju neki primarni etaloni već postojeći u LPM-u, kao fiksne točke tališta galija, [69] razvijeni u suradnji s francuskim nacionalnim mjeriteljskim institutom *Conservatoire national des arts et métiers-L'Institut National de Métrologie* (CNAM-INM).
- Razvijanje neovisnog ostvarenja Međunarodne temperaturne ljestvice uvjet je da bi se Republika Hrvatska ravnopravno uključila u temperaturno mjeriteljstvo na svjetskoj razini te aktivno sudjelovala u CIPM MRA usporedbama. Time bi ostvarila međunarodno priznanje u svoje mjeriteljske sposobnosti na razini prikladnoj nacionalnom etalonu. Mjerne sposobnosti (*Calibration and Measurement Capabilities*, CMC) koje se potvrde na ovaj način mogu se upisati u za to predviđenu bazu podataka - *Key Comparison Database* (KCDB) pri BIPM-u.

- Za sudjelovanje u aktualnim vrhunskim međunarodnim znanstvenim projektima u području mjeriteljstva potrebne su mjerne nesigurnosti manje od postojećih koje prikazuje Tabela 10.

Iz navedenih razloga odlučeno je da se pristupi razvoju neovisnog ostvarenja Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90, što je i tema ove disertacije. Aktualni istraživački problem pri realizaciji temperaturne ljestvice je definicija eksperimentalnih metoda za specifična temperaturna područja i specifična interpolacijska sredstva, modeliranja matematičkog modela umjeravanja te metode procjene mjerne nesigurnosti samog ostvarenja ITS-90. Budući da je ostvarenje ITS-90 u svakoj državi odvojeni eksperiment, punovrijednost ostvarenja postiže se međulaboratorijskim usporedbama sa ekvivalentnim nacionalnim laboratorijima, podudarnost rezultat mora biti unutar granica mjerne nesigurnosti.

Na temelju analize definicijskih područja ITS-90 i potrebnih interpolacijskih sredstava određeno je područje između trojne točke žive ( $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) i krutišta aluminija ( $660,323\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) za prvu fazu realizacije temperaturne ljestvice. Razlozi su sljedeći:

- temperaturno područje od  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$  pokriva većinu mjeriteljskih zahtjeva u Republici Hrvatskoj i u njemu se odvija veći dio mjeriteljske aktivnosti.
- unutar područja realizacije koristi se isto interpolacijsko sredstvo, etalonski otpornički termometar (*Standard Platinum Resistance Thermometer*, SPRT), što pojednostavljuje eksperimentalne procedure. Za mjerenja otpora platinskog termometra koristi se u cijelom području isti termometrijski most.
- Postoji dosadašnje veliko praktično iskustvo u radu s termometrima i mostovima u tom području na razini sekundarnog laboratorija
- Oprema koja se koristi za eksperimentalnu realizaciju u tom području (termometrijske kupke i peći) može se koristiti i u aktivnostima laboratorija na području sekundarnih umjeravanja za smanjivanje nesigurnosti usporedbenog umjeravanja
- Realizacija temperaturne ljestvice u spomenutom području direktno se nadovezuje na slijedeće znanstvene i tehnologijske koje pomaže Ministarstvo znanosti i tehnologije:
  - Znanstveni projekt broj: 0120 007 (1996. g): „Razvoj nacionalnog etalona temperature“, voditelj prof.dr.sc Davor Zvizdić
  - Znanstveni projekt broj: 0120 028 (2003. g): „Razvoj nacionalnog etalona temperature“, voditelj prof.dr.sc Davor Zvizdić
  - Znanstveni projekt broj: 120-000000-3322 (2008. g): „Razvoj nacionalnog etalona temperature“, voditelj prof.dr.sc Davor Zvizdić
  - Tehnologijski projekt TP-02/0120-15 (2002. g.): „Mjerni sustav za ispitivanje termoparova“, voditelj prof.dr.sc Davor Zvizdić.

Istraživanje vezano uz neovisno ostvarenje Međunarodne temperaturne ljestvice realizaciju je podijeljeno u nekoliko sukcesivnih faza:

1. U prvom dijelu istraživanja izvršen je odabir fiksnih točaka odgovarajuće čistoće na temelju zahtjeva o traženim konačnim nesigurnostima realizacije temperaturne ljestvice ITS-90. Za realizaciju su odabrane zatvorene fiksne točke žive, vode i galija, dok su za realizaciju krutišta kositra, cinka i aluminija odabrane otvorene fiksne točke. Projektiran je i izrađen sustav za vakumiranje i punjenje argonom otvorenih fiksnih točaka, te sustav za održavanje tlaka

argona u fiksnim točkama tijekom mjerenja. Odabrane su pogonske termometrijske kupke i peći koje služe za postizanje temperatura krutišta i tališta fiksnih točaka.

2. U drugom dijelu istraživanja karakterizirane su temperaturne zone odabranih kupki i peći koristeći otporničke termometre i otporne mostove, te po potrebi modificirani i poboljšani regulacijski sustavi na kupkama i pećima. Sustav za održavanje tlaka u fiksnim točkama ispitan je te je umjeren regulator pretlaka. Nakon toga je pristupljeno probnim realizacijama temperaturnih platoa (trojnih točaka, tališta i krutišta) u fiksnim točkama s ciljem da se platoi održe od 6 do 8 sati na svakoj fiksnoj točki. Izvršena je temperaturna karakterizacija kupke za fiksne otpornike te izračunati utjecaj nestabilnosti kupke na rezultat mjerenja, test utjecaja spojnih kablova i elektromagnetskih smetnji na rezultate mjerenja, test uronjenja termometra u fiksnoj točki, test samozagrijanja termometra, utjecaj temperaturnog okruženja na vrijednost platoa te je praćena obnovljivost platoa prilikom svake realizacije.
3. U trećoj fazi definirana je eksperimentalna metoda i postupci za ostvarenje temperaturne ljestvice. Na temelju spoznaja o utjecajnim veličinama i njihovoj međupovezanosti proučenih u drugoj fazi istraživanja definiran je matematički model i procjene mjerne nesigurnosti za realizaciju temperaturne ljestvice ITS-90 u fiksnim točkama te nesigurnosti za interpolaciju između fiksnih točaka.
4. Četvrta faza sastojala se od ostvarenja temperaturne ljestvice u podpodručjima definicije ITS-90. Umjeren je veći broj termometara te za svaki izračunati koeficijenti za odstupanje od referentnog polinoma koristeći matematički model razvijen u trećoj fazi. Svakom umjeravanju pridružena je odgovarajuća mjerna nesigurnost.
5. Rezultati neovisnog ostvarenja ITS-90 u Laboratoriju za procesna mjerenja uspoređeni su s rezultatima u ekvivalentnim nacionalnim mjeriteljskim institutima pomoću prijenosnih etalona u petoj fazi ispitivanja. Prijenosni etaloni umjereni su prvo u Laboratoriju za procesna mjerenja, a zatim u nekom europskom institutu koji realizira ITS-90. Razlika između rezultata umjeravanja u svakom od instituta bila je manja od kombinirane nesigurnosti umjeravanja.
6. U završnoj fazi ostvareno je proširenje postojeće akreditacije Njemačke akreditacijske službe na primarnu metodu, i to na umjeravanje fiksnih točaka i platinskih otporničkih termometara. Iako nevezano uz primarnu realizaciju ITS-90, akreditacija daje mogućnost osiguranja sljedivosti izvan granica Republike Hrvatske.

## 4.3 Opis sustava

### 4.3.1 Temperaturne fiksne točke korištene u realizaciji ITS-90

Za pokrivanje područja realizacije Temperaturne ljestvice ITS-90 u području od  $-38.8344\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $660.323\text{ }^{\circ}\text{C}$  kao primarnog etalona temperature iz popisa 17 temperaturnih fiksnih točaka definicije ITS-90, Tabela 4, odabrano je 6 fiksnih točaka koje zajedno s pripadajućim temperaturama fazne promjene prikazuje

Tabela 12 :

ITS-90 Fiksna točka	T, K	t, $^{\circ}\text{C}$
TT Hg	234,3156	$-38,8344$
TT H <sub>2</sub> O	273,16	0,01
T Ga	302,9166	29,7646
K Sn	505,078	231,928
K Zn	692,677	419,527
K Al	933,473	660,323

Oznaka fazne promjena: TT=trojna točka, T=talište, K=krutište

**Tabela 12 Temperaturne fiksne točke odabrane za razvoj primarnog etalona temperature sa temperaturama fazne promjene**

ITS-90 Fiksna točka	T, K	t, $^{\circ}\text{C}$
TT Hg	234,3156	$-38,8344$
TT H <sub>2</sub> O	273,16	0,01
T Ga	302,9166	29,7646
K Sn	505,078	231,928
K Zn	692,677	419,527
K Al	933,473	660,323

Oznaka fazne promjena: TT=trojna točka, T=talište, K=krutište

Tabela 12 ne sadrži temperaturnu fiksna točka broj 7, krutište indija temperature

Može se uočiti da

ITS-90 Fiksna točka	T, K	t, $^{\circ}\text{C}$
TT Hg	234,3156	$-38,8344$
TT H <sub>2</sub> O	273,16	0,01
T Ga	302,9166	29,7646
K Sn	505,078	231,928
K Zn	692,677	419,527
K Al	933,473	660,323

Oznaka fazne promjena: TT=trojna točka, T=talište, K=krutište

fazne promjene  $429,7485\text{ K}$  odnosno  $156,5985\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ako se analizira definicija ITS-90, vidi se da je to točka koja se može „preskočiti“ tako da se termometar umjerava u području od  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $419,527\text{ }^{\circ}\text{C}$  trojnoj točki vode, krutištu kositra i cinka. Tabela 13 prikazuje korištena podpodručja u LPM-u u sklopu realizacije ITS-90 prema razvijenoj umjernoj proceduri [70]

**Tabela 13 Potpodručja definicije ITS-90 realizirana u LPM-u u sklopu razvoja primarnog etalona**

Temperaturno područje, K	Podpodručje definicije	Potrebne točke umjeravanje	za	Devijacijska funkcija
--------------------------	------------------------	----------------------------	----	-----------------------

ITS-90			
-38,8344 do 29,7646	5	TT Hg, TT H <sub>2</sub> O, T Ga	$W_r(T_{90}) - W(T_{90}) = a_5 (W(T_{90}) - 1) + b_5 (W(T_{90}) - 1)^2$
0,01 do 29,7646	11	TT H <sub>2</sub> O, T Ga	$W_r(T_{90}) - W(T_{90}) = a_{11} (W(T_{90}) - 1)$
0,01 do 419,527	8	TT H <sub>2</sub> O, K Sn, K Zn	$W_r(T_{90}) - W(T_{90}) = a_8 (W(T_{90}) - 1) + b_8 (W(T_{90}) - 1)^2$
0,01 do 660,323	7	TT H <sub>2</sub> O, K Sn, K Zn, K Al	$W_r(T_{90}) - W(T_{90}) = a_7 (W(T_{90}) - 1) + b_7 (W(T_{90}) - 1)^2 + c_7 (W(T_{90}) - 1)^3$

Oznaka fazne promjena: TT=trojna točka, T=talište, K=krutište

Iako se na taj način ne mogu realizirati podpodručja definicije ITS-90 od 0,01 °C do 156,5985 °C (koje zahtjeva umjeravanje u trojnoj točki vode, talištu galija i krutištu indija) te od 0,01 °C do 231,928 °C (koje zahtjeva umjeravanje u trojnoj točki vode, krutištu indija i krutištu kositra), ostvarena temperaturna ljestvica u punom opsegu pokazuje zadovoljavajuću razinu nesigurnosti.

Pri odabiru opreme vodilo se računa o zadovoljavanju kriterija za optimalno ostvarenje fiksnih točaka propisanih od CCT-a 2000. g. [71] te da su u skladu sa [24]. Sve komercijalno nabavljene metalne temperaturne fiksne točke te trojne točke vode su od proizvođača „Isotech“, Velika Britanija, koji ima dugogodišnje iskustvo u proizvodnji opreme za primarne laboratorije.

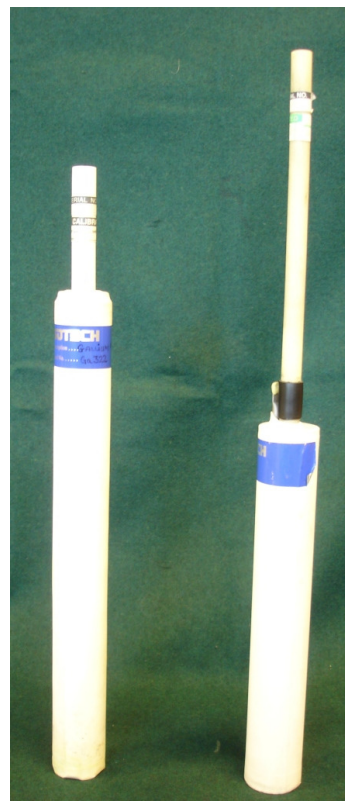
### Zatvorene fiksne točke

Zatvoreni tip fiksne točke odabran je za trojnu točku vode Slika 30, trojnu točku žive i talište galija, Slika 31. Dimenzije kućišta fiksnih točaka prikazuje Tabela 14

Trojna točka vode je tip E11, u zataljenoj kvarcnoj ampuli vanjskih dimenzija 50 mm, i promjera uložnog otvora za termometar 11 mm. Sadrži otprilike 350 cm<sup>3</sup> destilirane vode koja ima izotopski sastav koji odgovara sastavu „Vienna Standard Mean Ocean Water“, (V-SMOW): 0,000 155 76 mola <sup>2</sup>H po molu <sup>1</sup>H, 0,000 379 9 mola <sup>17</sup>O po molu <sup>16</sup>O i 0,002 005 2 mola <sup>18</sup>O po molu <sup>16</sup>O [18], u skladu s preporukom CCT-a iz 2005 g [17]. Proizvođač garantira da temperatura trojne točke vode koje proizvodi u procesu destilacije sa 12 stupnjeva obrade, ne odstupa od termodinamičke temperature trojne točke vode više od 20 μK. Trojna točka vode naručena je sa umjernicom, te su rezultati umjeravanja pokazali odstupanje od idealne trojne točke vode na razini (-9±60) μK (k=2). Visina hidrostatskog stupca od sredine osjetnika etalonskog otpornog termometra do slobodne površine vode, gdje su uspostavljeni ravnotežni uvjeti trojne točke vode iznosi 25 cm. Uz odgovarajuću proceduru trojna točka vode može biti tjednima održavana za mjerenje u odgovarajućoj glikolnoj ili ledenoj kupki.



Slika 30 Trojna točka vode Isotech model E11



Slika 31 Trojna točka žive i krutište galija, Isotech model ITL-M-17401 i ITL-M-1772.

Trojna točka žive i galija su zatvorenog tipa Slika 31, živa u kućištu od nehrđajućeg čelika, a galij u teflonskom kućištu.

Razlog za korištenje teflona pri izvedbi tališta galija je volumenska ekspanzija galija prilikom skrućivanja od 3,1 %, tako da bi ne-elastični kontejner s vremenom puknuo. Galij je prema navodima proizvođača nominalne čistoće 8N, što znači 99,999999 % masenog udjela čistoga metala i u kontejneru koji je napunjen argonom i zapečaćen ga ima otprilike 500 gr. Fiksna točka galija je nabavljena sa termostatisanim kućištem koje osigurava automatizirani proces brzog smrzavanja metala te zatim kontroliranog taljenja vanjskog sloja.

Tabela 14 Prikaz tehničkih podataka zatvorenih fiksnih točaka

Tehnički podatak	Trojna točka vode	Ga	Hg	Hg
Proizvođač	Isotech	Isotech	Isotech	Isotech
Model	E11	ITL-M-17401	ITL-M-17724	Slim Hg
Vanjski promjer	50 mm	38mm	40mm	36
Unutarnji promjer	11 mm	12 mm	9.5 mm	9,0 mm
Ukupna visina	548 mm	420 mm	475 mm	235 mm
Visina stupca materijala	250 mm	230 mm	200 mm	130 mm
Proizvođač materijala	Isotech	Johnson Matthey	Johnson Matthey	Johnson Matthey
Nominalna čistoća	v-Snow	99,999 999 %	99,999 995 %	99,999 995 %



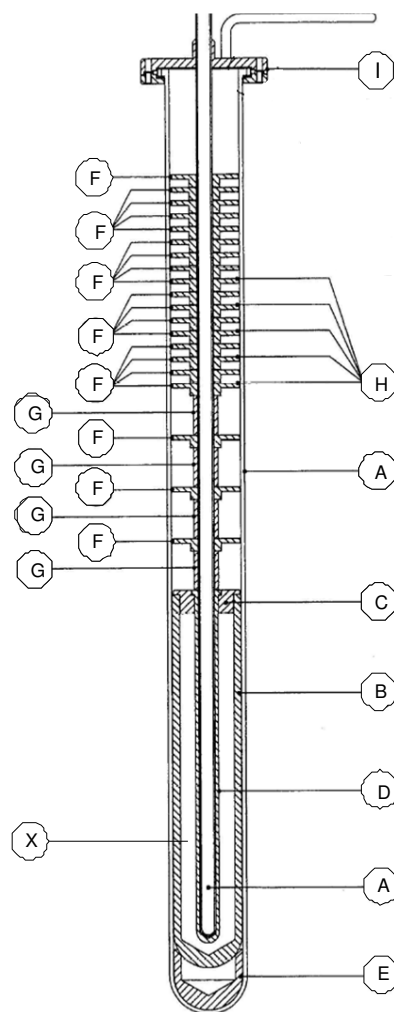
Živa je prema navodima proizvođača nominalne čistoće 7N5, 99,99995 %, kontejner od nehrđajućeg čelika je vakumiran i zatvoren. Visina stupca žive je oko 200 mm. Tijekom korištenja trojna točka žive je pokazala odstupanja koja se mogu pripisati popuštanju vakumiranog kontejnera od nehrđajućeg čelika. Nakon što je analizom rezultata međulaboratorijskih mjerenja potvrđeno propuštanje kontejnera, nabavljena je fiksna točka žive istog proizvođača s nominalno identičnim materijalom ali manje dubine stupca. Druge dimenzije su gotovo iste.

### Otvorene fiksne točke

Za fiksne točke krutišta kositra, cinka i aluminija odabran je otvoreni tip fiksnih točaka, Slika 33. Prednost otvorenog tipa u odnosu na zatvoreni je mogućnost kontroliranja tlaka argona tijekom realizacije što omogućuje smanjenje nesigurnost. Bitan faktor je i mogućnost da se spriječi havarija fiksne točke do koje može doći ako se razbije vanjska kvarcna ovojnica tijekom realizacije fazne fronte unutar materijala. U tom slučaju se koristi ispiranje argonom i tako sprječava ulaz zraka s nečistoćama u unutrašnjost fiksne točke. Kontakt zraka i grafitne kokile sa rastaljenim materijalom fiksne točke izazvao bi burnu oksidaciju materijala i grafita.



Slika 32 Fotografija otvorenog tip fiksne točke koji se koristi u LPM-u



Slika 33 Presjek otvorenog tipa fiksne točke. Objašnjenja oznaka u tekstu.

Slika 33 prikazuje u presjeku osnovne dijelovi koji sačinjavaju otvoreni tip fiksne točke. Kvarcna ovojnica (A) služi da unutrašnjost fiksne točke napunjenu argonom odvoji od okolišne atmosfere, i tako spriječi oksidacija materijala fiksne točke i grafita. Grafitna kokila (B) sadrži materijal fiksne točke (X), zatvorena je sa grafitnim čepom (C) i grafitnim uloškom ulazne rupe za termometar (D). Ispod grafitne kokile je grafitno postolje (E). Prijenos topline konvekcijom sprječavaju grafitni prstenovi (E), između kojih su odvojne puškice-distanceri (G). U području najvećih gradijenata temperature smještaju se i platinski listići (H), koji smanjuju gubitke zračenjem. Vrh kvarcne ovojnice zatvoren je prirubnicom (I) sa dvije brtve koje osiguravaju spoj vanjske ovojnice i kvarcne uložne cijevi za termometar.

Svi materijali fiksnih točaka su nominalne čistoće 6N, i visine stupca rastaljenog materijala od najmanje 200 mm prilikom realizacije.

**Tabela 15 Prikaz tehničkih podataka otvorenih fiksnih točaka**

Tip	ITL-M-17669	ITL-M-17671	ITL-M-17672
Materijal punjenja	Sn	Zn	Al
Proizvođač	Isotech	Isotech	Isotech
Vanjski promjer	50 mm	50 mm	50 mm
Unutarnji promjer za termometar	8 mm	8 mm	8 mm
Ukupna visina	520 mm	520 mm	610 mm
Visina stupca materijala	200 mm	200 mm	200 mm
Proizvođač materijala	Johnson Matthey	Johnson Matthey	Johnson Matthey
Nominalna čistoća	99,9999 %	99,9999 %	99,9999 %

Otvorene fiksne točke moraju se prije prve upotrebe sastaviti jer se nabavljaju u dijelovima. Sve radnje oko fiksne točke moraju se obavljati u lateks rukavicama bez pudera, jer na mjestu kontakta ljudske kože s grafitom i kvarcom ostaju organski ostaci koji kasnije na visokim temperaturama izazivaju oksidaciju grafita i vitrifikaciju kvarca.

Razvijena procedura sastavljanja prikazana je u fazama a) – f), Slika 34.

Prvo se na kvarcnu uložnu cijev za termometar poslože grafitni prstenovi za sprječavanje konvektivnog prijenosa unutar fiksne točke te grafitni odstojnici. Na mjestu najvećeg temperaturnog gradijenta, obično u gornjem rubu gornjeg grijača treba staviti platinske listiće za smanjene prijenosa topline zračenjem. Grafitna kokila se pažljivo horizontalno umetne u kvarcnu ovojnicu, zatim se uloži kvarcna uložna cijev za termometar s grafitnim prstenovima. Nakon toga se sklop uspravi, te se sastavi priрубnica s dvije brtve (za vanjsku ovojnicu i uložnu cijev za termometar).



a) Rastavljene komponente fiksne točke



b) Unutrašnja kvarcna cijev, grafitni prsteni i platinski listići



c) Ulaganje kvarcne cijevi u grafitnu kokilu



d) Podizanje u uspravni položaj



e) Sastavljanje prirubnice



f) Montaža prirubnice

**Slika 34 Postupak sastavljanja otvorene fiksne točke**

Pažljivo se montira prirubnica, pri čemu se vijci koji spajaju dvije polovice stežu dijagonalno. Posebna pažnja mora se posvetiti zazoru između uložne cijevi za termometar i grafitne kokile, jer je koeficijent linearnog rastezanja grafita za red veličine viši od koeficijenta od kvarca.

### 4.3.2 Interpolacijski termometri

Kao sredstva za interpolaciju između fiksnih točaka i kao pomoćni termometri koji se koriste za praćenje uspostave stanja fazne promjene u fiksnoj točki korišteni štapni platinski otporni termometri proizvođača Isotech, Velika Britanija, Hart Scientific, SAD i Electrotherm, SR Njemačka.





**Slika 35 Etalonski platinski otporni termometri korišteni za interpolaciju temperature između fiksnih točaka. Različite izvedbe osjetnika termometra.**

Svi termometri zadovoljavaju uvjet propisan definicijom ITS-90 o spektralnoj čistoći platinske zavojnice sadržan u (18) i (19). Nominalni otpor svih termometara je 25,5  $\Omega$ , a karakteristike termometara predstavljene su tablično, Tabela 16.

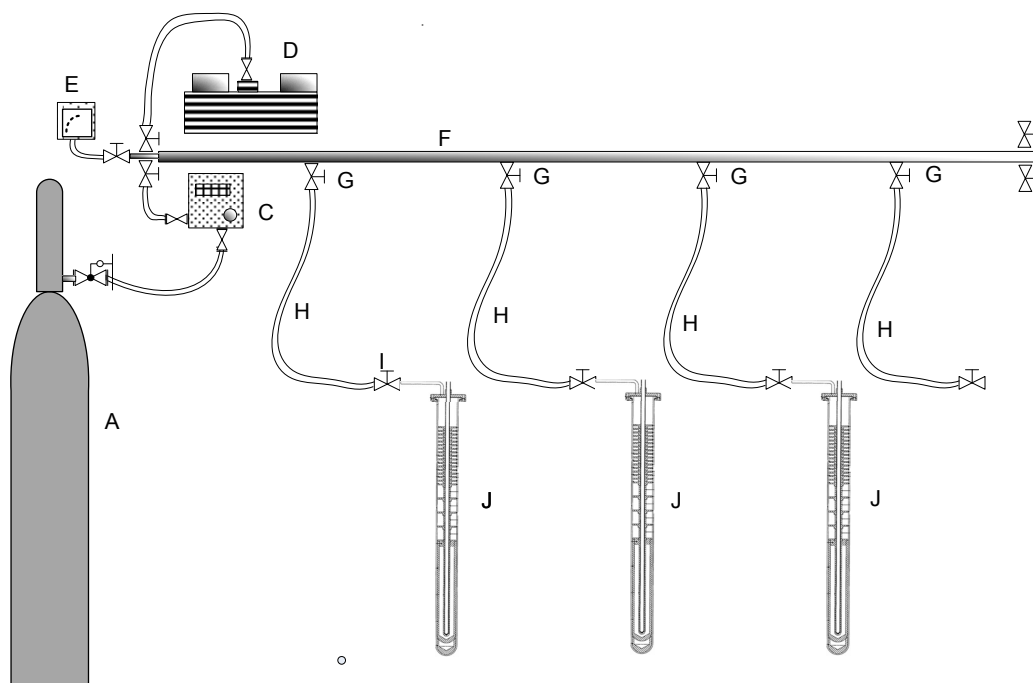
**Tabela 16 Prikaz osnovnih karakteristika korištenih termometara**

Proizvođač	Isotech	HartScientific	Electrotherm
Tip	670	5681	25,5
Broj komada	2	4	2
Nominalni otpor	25,5	25,5	25,5
Dimenzije osjetnika	47 mm	40 mm	43 mm
Dimenzije zaštitne cijevi	Promjer 7,3 mm Duljina 560 mm	Promjer 7,0 mm Duljina 670 mm	Promjer 6,2 mm Duljina 530 mm
Godišnja stalnost	1 mK	2 mK	5 mK

Termometri su primarno namijenjeni za interpolaciju temperature između fiksnih točaka, te kao prijenosni etaloni za usporedbu realizacije temperaturne ljestvice u LPM-u s drugim europskim nacionalnim institutima. Uz to, korišteni su kao pomoćni termometri kojima se pratila pojava fazne promjene u fiksnim točkama, stabilnost fazne promjene, ovisnost temperature o hidrostatskom stupcu i sl.

### 4.3.3 Sustav za vakumiranje i održanje atmosfere od argona u otvorenim fiksnim točkama

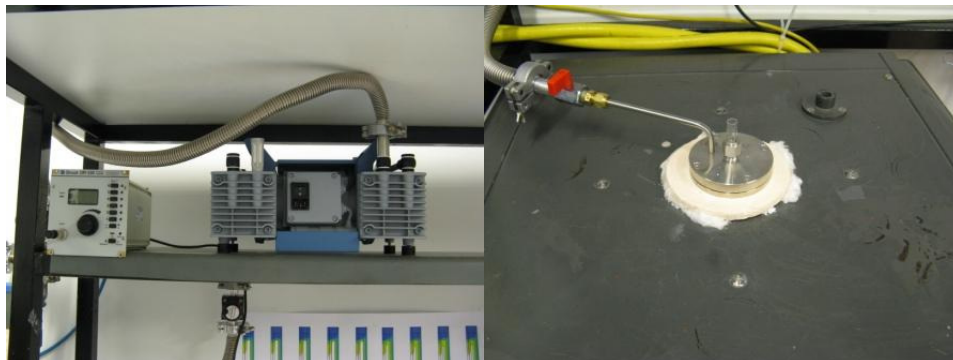
Definicija ITS-90 propisuje samo tlak prilikom realizacije fazne promjene u fiksnoj točki, ali ne postavlja zahtjeve na vrstu plina. Budući da su metali koji se koriste u fiksnim točkama izuzetno čisti, svaki kontakt sa zrakom na visokim temperaturama izazvao bi burnu oksidaciju. Iz tog razloga projektiran je sustav za vakumiranje i punjenje argonom fiksnih točaka, koji ujedno služi i za održavanje tlaka tijekom realizacije fazne promjene. Baza sustava je glavni vod sa KF-16 (Kleinflansche) priključcima od nehrđajućeg čelika izrađenog i otpinjenog u bivšoj tvornici „TEŽ“, Zagreb, koja je imala dugogodišnje iskustvo u primjeni vakumske tehnike. Pri tome je velika pažnja posvećena obradi prije zavarivanja i samom zavarivanju kako ne bi ostali „džepovi“ u kojima bi mogao ostati zrak i vodena para te kasnije izazvati oksidaciju materijala fiksnih točaka. Na glavni razvodni vod su na priključnim mjestima priključeni vakumska pumpa, regulatori i kontrolni manometri, Slika 36.



Slika 36 Shema sustava za vakumiranje i i punjenje argonom fiksnih točaka.

A-boca s 5N argonom, B-reducirajuće-regulacijski ventil Air Liquide LDR-4, C-regulator tlaka Druck 615, D-trostupanjska membranska vakumska pumpa Vacuubrand MDR-4, E-mjerilo apsolutnog tlaka u sustavu DVR-2, F-glavni razvodni vod, G-ventili za izolaciju fiksnih točaka, H-elastične metalne vakumske cijevi, I-ventili na prirubnicama fiksnih točaka, J-temperaturna fiksna točka spojena na sustav

Za vakumiranje je upotrijebljena membranska trostupanjska vakumska pumpa Vacuubrand MDR-4, koja može ostvariti tlak apsolutni tlak u sustavu od 1,5 mbar. U početku je eksperimentirano sa uljnom pumpom Leybold D16, koja je postizala tlak u sustavu od 0,02 mbar, ali je zaključeno da je opasnost od difuzije uljnih para u sustav prevelika.



**Slika 37** Vakumska pumpa Vacuubrand MDR-4, regulator pretlaka Druck 615. Priključak elastičnog metalnog crijeva na priрубnicu fiksne točke u termometrijskoj peći.

Sustav se vakumira i puni argonom najmanje pet puta prije svake realizacije fazne promjene fiksne točke. Za redukciju sa tlaka u boci na atmosferski tlak prilikom punjenja sustava montiran je trostupanjski reducirajuće-regulirajući ventil Air-Liquide LDR-4 sa sposobnošću ručne regulacije protoka i graničnog tlaka kod punjenja u vakumskom području. Naknadno je za finu regulaciju iza njega ugrađen regulator tlaka Druck 615. Uloga ovog regulatora je održavanje konstantnog zaštitnog pretlaka 30 mbar u ovojnici fiksne točke. Naime, eksperimenti sa realizacijama fiksne točke mogu trajati i nekoliko dana, za to vrijeme su moguće velike oscilacije atmosferskog tlaka, tlak u kvarcnoj ovojnici ne smije pasti nikad ispod tlaka okoliša. No isto tako tlak u ovojnici ne smije biti značajno veći od okolišnjeg jer kvarc omekšava na visokim temperaturama. Tlak se u sustavu mjeri s manometrom Vacuubrand DVR-2. Svi spojevi izvedeni su sa KF priključcima, a sve spojevi prema glavnom fiksnom vodu su pomoću elastičnih vakumske metalnih cijevi.

#### 4.3.4 Otporni mostovi i etalonski otpori

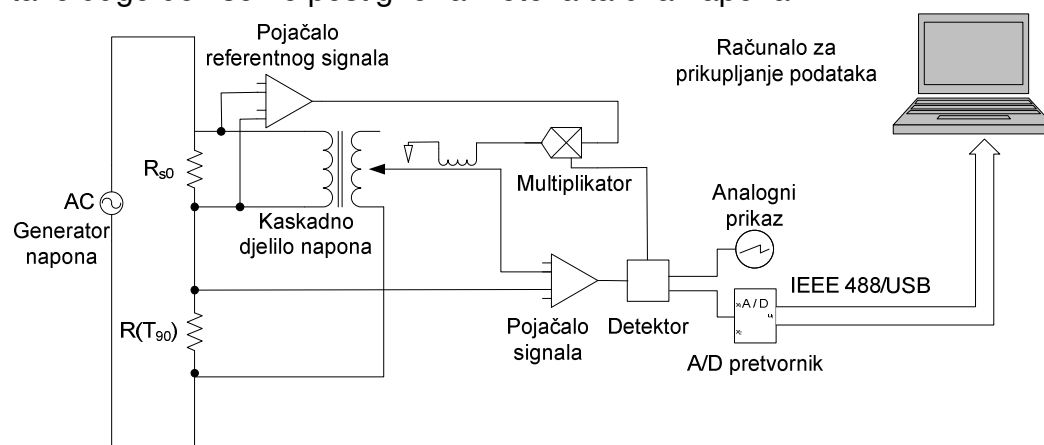
Nakon pravilno izvedene realizacije fazne fronte u fiksnoj točki mjerenje temperature SPRT-om svodi se na precizno mjerenje otpora. Za mjerenje otpora odabran izmjenični otporni most F18 proizvođača „ASL limited“, Velika Britanija. Slične mostove u sklopu svojih mjernih linija ima većina nacionalnih laboratorija, jer ova izvedba mosta je prilagođena za mjerenje otpora u području od 0,25  $\Omega$  do 100  $\Omega$ , što je područje otpora otpornih termometara.



Slika 38 Otporni mjerni mostovi ASL F18

Izmjenični most radi na slijedećem principu:

Stabilni generator napona šalje struju kroz etalonski otpornik  $R_{s0}$  i termometar otpora  $R(T_{90})$  spojene u seriju. Pad napona na etalonskom otporniku  $R_{s0}$  je ulazni signal za kaskadno induktivno dijelilo. Promjenom omjera dijeljenja napona na pojedinim kaskadama induktivnog dijelila mijenja se napon na njegovom izlazu, koji detektorski sklop uspoređuje s padom napona na nepoznatom otporu  $R(T_{90})$ . Ugađanje traje tako dugo dok se ne postigne ravnoteža ta dva napona.



Slika 39 Shema i način spajanja izmjeničnog otpornog mosta ASL F18, [72]

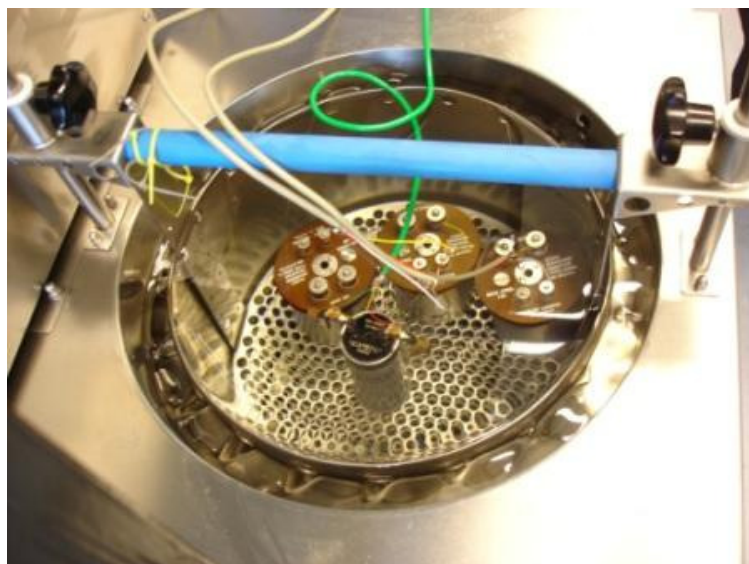
Budući da ista struja teče kroz etalonski otpornik i termometar, omjer na induktivnom dijelilu napona je omjer dva priključena otpora, pa se poznavajući vrijednost etalonskog otpora mogu izračunati vrijednosti otpora termometra [73]. Mjerni most F18 optimiziran je za mjerenje sa etalonskim otpornicima od 25  $\Omega$  i 100  $\Omega$ , dijelilo napona ima 7 i  $\frac{1}{2}$  dekada, što omogućuje područje omjera otpora od 0 do 1,299 999 9. Mjerne sposobnosti i karakteristike mosta dane su tabelarno.

Tabela 17 Izvod iz specifikacija otpornog mosta ASL F18

Specificirana točnost	<0.1 ppm
Linearnost	< $\pm 0.01$ ppm
Vrijeme potrebno za uravnoteživanje	18 s
Vrijeme mjerenja	2 s
Stabilnost	<0.02 ppm/godini
Širina frekv. opsega	0,5, 0,1 ili 0.02 Hz
Struja uzbude	0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 mA ili svaka od tih vrijednosti $\times \sqrt{2}$

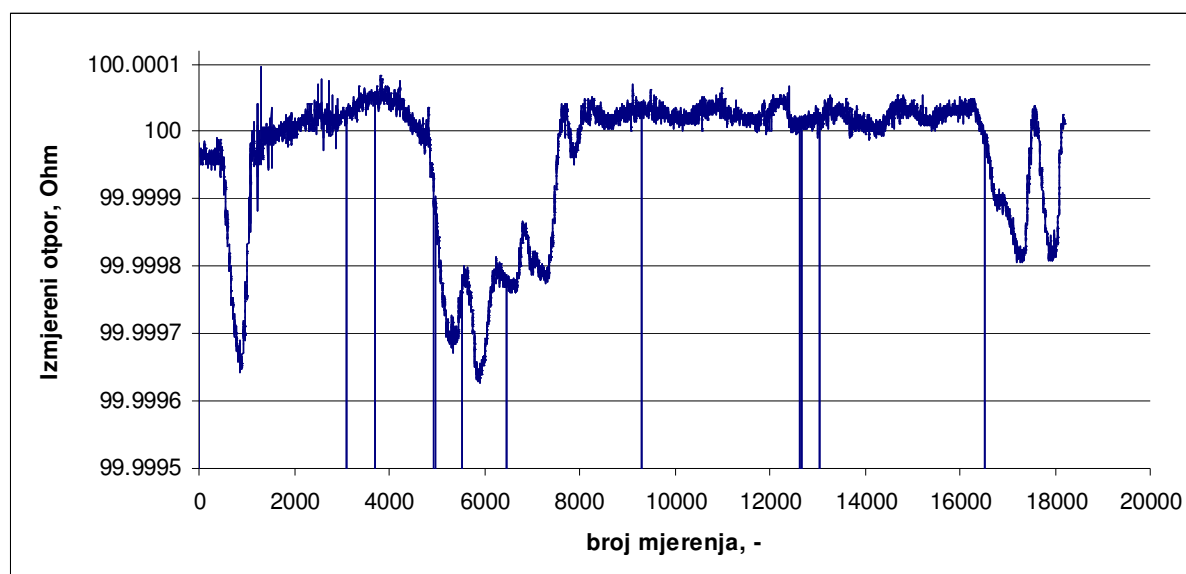


Etalonski otpornici su proizvod tvrke Tinsley, Velika britanija nominalnog otpora  $25\ \Omega$  i  $100\ \Omega$  (Tip 5685A), te Leeds i Northrup otpora  $100\ \Omega$  (tip 4030B). Etalonski otpornici se proizvode od manganinske žice (84% bakar, 12% mangan i 4% nikl) , te imaju relativno mali koeficijent promjene otpora s temperaturom (  $2\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ )



**Slika 40 Etalonski otpornici Tinsley (model 5685A) i L&N (model 4030N) u uljnoj kupci na  $23\ ^\circ\text{C}$**

Otpornici Tinsley originalno su nabavljeni s praktičnim termostatiranim kućištima koja održavaju temperaturu otpornika na  $36\ ^\circ\text{C}$ , što je dovoljno prema tvrdnjama proizvođača da osigura stabilnost otpora, jer otpor manganske žice ima u toj točki lokalni maksimum pa ni malo veća oscilacija temperature neće donijeti veliku promjena otpora, [73]. Tijekom istraživanja izvršena su mjerenja tako da je na otpornički most ASL F18 na priključak za termometar spojen etalonski otpornik u termostatiranom kućištu, dok je etalonski otpornik smješten u uljnu kupku te je temperaturno kompenziran za eventualnu promjenu temperature. Rezultati mjerenja pokazali su da su ukupne oscilacije otpora u dužem vremenskom periodu na razini 4-6 ppm u normalnim laboratorijskim uvjetima, Slika 41. Ako je na most priključen otpornik  $25\ \Omega$  i etalonski termometar  $25\ \Omega$ , izračunata pogreška u mjerenju temperature iznosi 1 do  $1,5\ \text{mK}$ . Ako se koristi etalonski termometar  $25\ \Omega$  i etalonski otpornik  $100\ \Omega$ , pogreška u mjerenju temperature može biti i do  $5\ \text{mK}$ .



**Slika 41 Rezultati mjerenja stabilnosti etalonskog otpora Tinsley 5685A u termostatiranom kućištu Tinsley RWTE1 izvršeni tijekom 30 dana.**

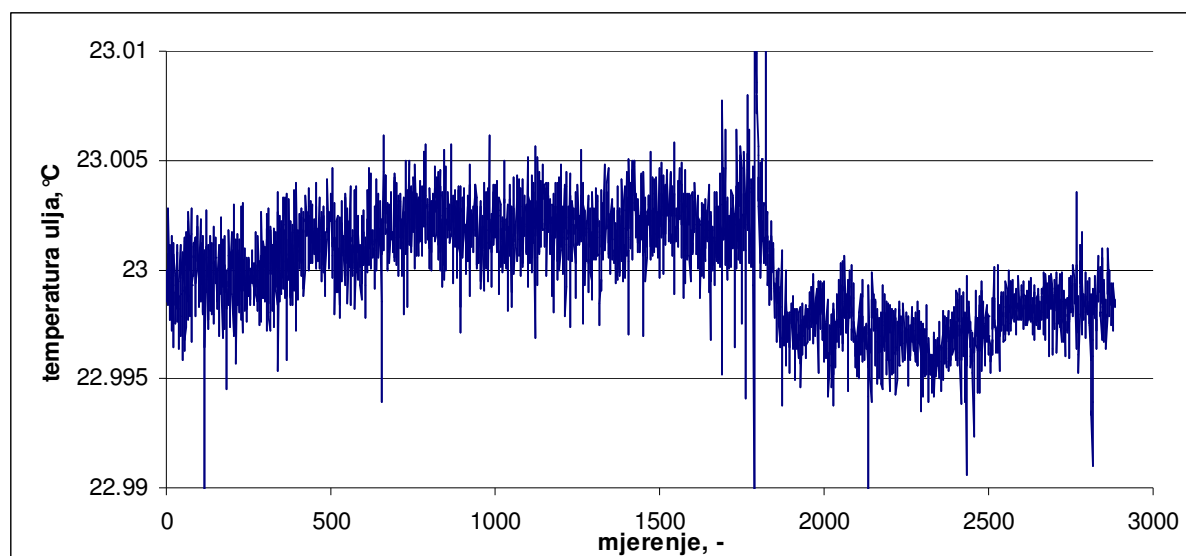
Na temelju rezultata mjerenja stabilnosti etalonskih otpornika u termostatiranom kućištima, zaključeno je da je potrebno izvaditi otpornike iz originalnih kućišta i koristiti ih isključivo u uljnoj kupki kako bi se osigurala stabilnost otpora.

**Tabela 18 Specifikacije etalonskih otpornika**

Proizvođač	Tinsley	Leeds and Northrup
Tip	5685A	4030B
Nazivni otpor	1 $\Omega$ , 25 $\Omega$ (2 kom.), 100 $\Omega$ (2 kom.)	100 $\Omega$
Stabilnost (specifikacije)	2 ppm/godina	3 ppm / godina
Temperaturni koeficijent	2 ppm / $^{\circ}\text{C}$	2 ppm / $^{\circ}\text{C}$
Nesigurnost umjeravanja	0,7 ppm	0,8 ppm
Prosječna stabilnost ( u 8 godina)	0,1 ppm / godina	0,2 ppm / godina

Korišteni etalonski otpornici imaju dugu tradiciju umjeravanja, tako da se lako može za njih pratiti godišnja stabilnost.

Kupka za etalonske otpornike je nabavljena od slovenskog proizvođača „Kambič“.



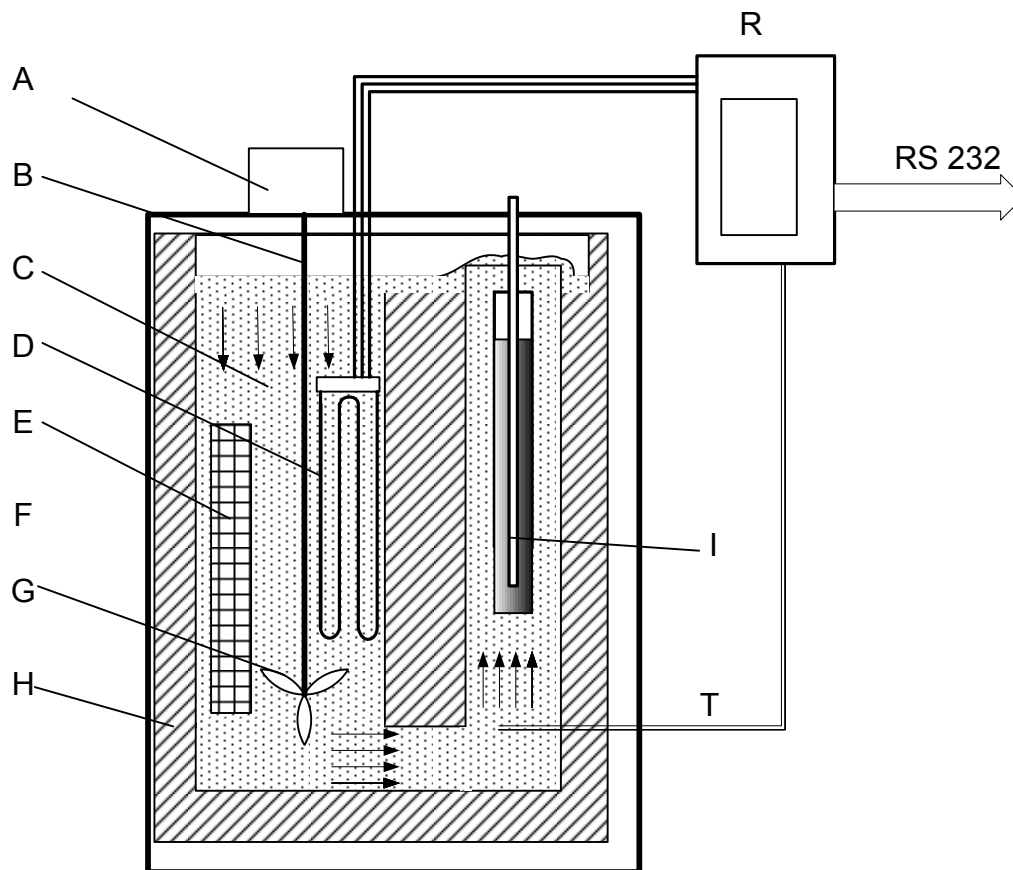
**Slika 42** Rezultati mjerenja stabilnosti temperature ulja u kupki za etalonske otpornike, podaci predstavljaju rezultate mjerenja u trajanju 90 dana.

Radno područje kupke je od sobne temperature do 300 °C. Za održanje temperature od 23 °C hladi se protokom male količine vode iz vodovodne mreže kroz spiralnu cijev i dogrijava sa tri skalirana grijača (10 W, 200 W i 2000 W). Izmjerena stabilnost temperature kupke je u granicama  $\pm 5$  mK. Doprinos pogreške mjerenja temperature zbog takvih oscilacija je na razini 7  $\mu$ K.

U kupki za otpornike koristi se ulje Castrol Optileb UB40.

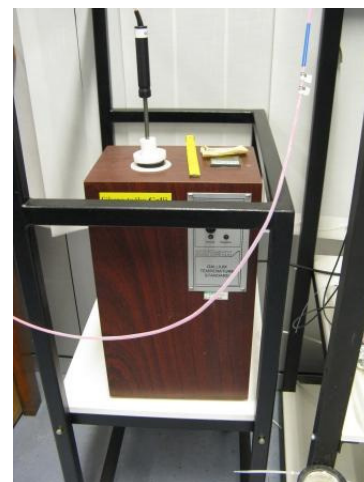
#### 4.3.5 Temperaturna okruženja za fiksne točke

Da bi se ostvarila fazna promjena stanja u fiksnoj točki u oba smjera (taljenje i skrućivanje) temperaturno okruženje fiksne točke mora moći postići temperature koje su više i niže od temperature fazne promjene. Područje fiksnih točaka koje je predmet ove disertacije, -40 °C do 660 °C stoga je podijeljeno na nekoliko segmenata. Fazna promjena trojne točka žive realizira se u glikolnoj kupci proizvođača „Isotech“, model 915. Presjek kupke prikazaju slika Slika 43. Kontejner s trojnom točkom žive (I) potopljen je u alkoholu (C). Elektromotor snage 40 W (A) pomoću vratila (B) i miješala (G) uzrokuje kružno kretanje alkohola, što uzrokuje bolju temperaturnu homogenost i prijenos topline. Alkohol se hladi isparivačem vanjskog hladila (E) koje je uronjeno u alkohol pri čemu je temperatura isparivača konstantnih -65 °C,



Slika 43 Presjek kupke za održavanje trojne točke žive. Objašnjenje oznaka u tekstu.

a temperaturna stabilnost osigurava se temperaturnim regulatorom (R) na koji je spojen kontrolni termometar (T) i električni grijač (D) snage 1,5 KW. Kupka je izolirana od okoline slojem kamene vune (H). Nakon podešavanja parametara uvjeti trojne točke žive mogu održavati do 12 sati. Slika 44 a) prikazuje fotografiju takve kupke.

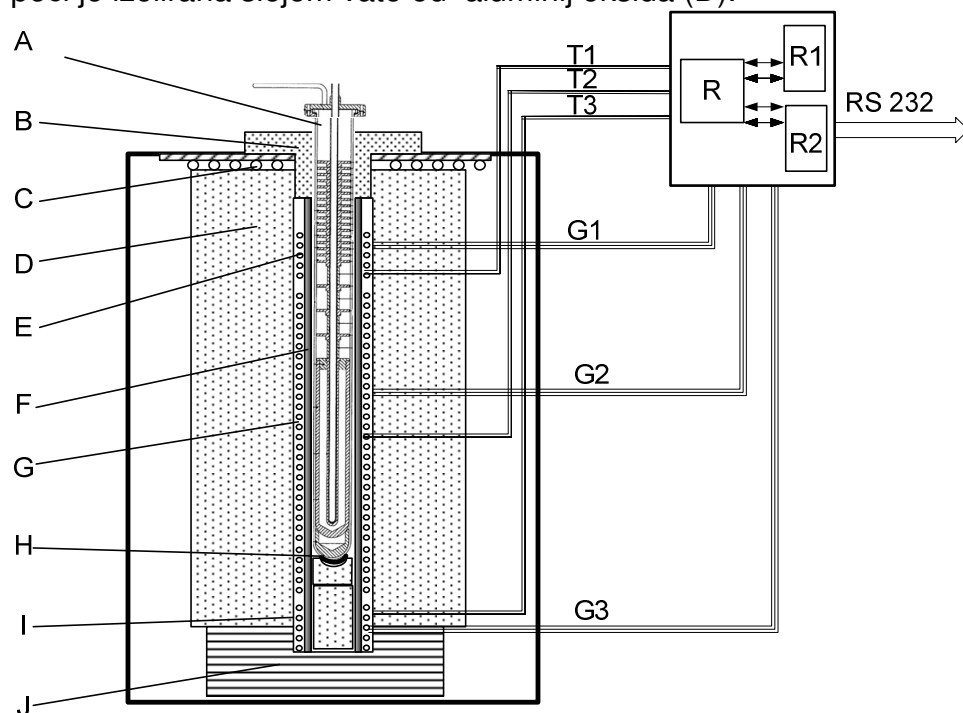


a) Slika 44 Temperaturna kućišta zapostizanje i održavanje trojne točku žive, trojne točke vode i tališta galija

Trojna točka vode nakon smrzavanja plašta oku uložne cijevi za termometar čuva u velikoj termosici napunjenoj ledom, Slika 44b), u presjeku slično kao Slika 10. Termosica ima iznad dna perforiranu ploču tako da se otopljena voda cijedi u međuprostor iz kojeg je izbacuje akvarijska pumpica spojena na vremenski prekidač. Jednom realizirana trojna točka vode može se pažljivo rukovanje koristiti za mjerenje do 20 dana.

Talište galija realizira se u fiksnoj točki koja je smještena u termostatiranom kućištu Isotech model 17042B, Slika 44 c). Kućište ima blok od bakra oko kojeg su smješteni Peltierovi elementi, tako da može hladiti i grijati fiksnu točku čime se postiže taljenje i skrućivanje galija. Korištenjem ovog kućišta postiže se trajanje taljenja galija u fiksnoj točki od 15 sati.

Termometrijske peći koriste se za realizaciju fazne promjene otvorenih fiksnih točaka. Za pokrivanje područja realizacije do 660 °C (i za buduće proširenje do 1083 °C) korištene su četiri različite termometrijske peći, pri čemu se najbolja regulacija postiže trozonskim pećima, kakvu u presjeku prikazuje Slika 45. Fiksna točka (A) održava se u okomitom položaju slojem izolacije (B) od prešanog aluminij oksida u peći. Gonja površina peći hladi se cijevima kroz koje struji voda (C), a unutrašnjost peći je izolirana slojem vate od aluminij oksida (D).



**Slika 45 Presjek trozonske termometrijske peći. Objašnjenja oznaka u tekstu.**

Uniformnost temperature oko fiksne točke osigurava se glavnim grijačem (G), gornjim grijačem (E) i donjim grijačem (I), koji su od tijela fiksne točke odvojeni sa zaštitnom cijevi (F) izrađenom od bronce (do 660 °C) ili od rekristaliziranog aluminij oksida (iznad 660 °C). Ispod fiksne točke postavljena je platinska folija (H) koja sprječava lijepljenje kvarcne ovojnice fiksne točke za podlogu. Cijela peć se nalazi na temeljnoj ploči (J) izrađenoj od prešanog aluminij oksida. Termometri koji se nalaze u kućištima grijača (T1, T2, T3) spojeni su na temperaturne regulatore (R, R1, R2) na način da se željena temperatura u temperaturnom centru peći gdje je sredina ingota fiksne točke podesi na glavnom regulatoru (R), a regulatori gornjeg i donjeg grijača (R1, R2)

spojeni su da osiguravaju razliku temperature prema glavnom regulatoru (*slave mode*). Glavne dimenzije korištenih peći prikazuje Tabela 19.

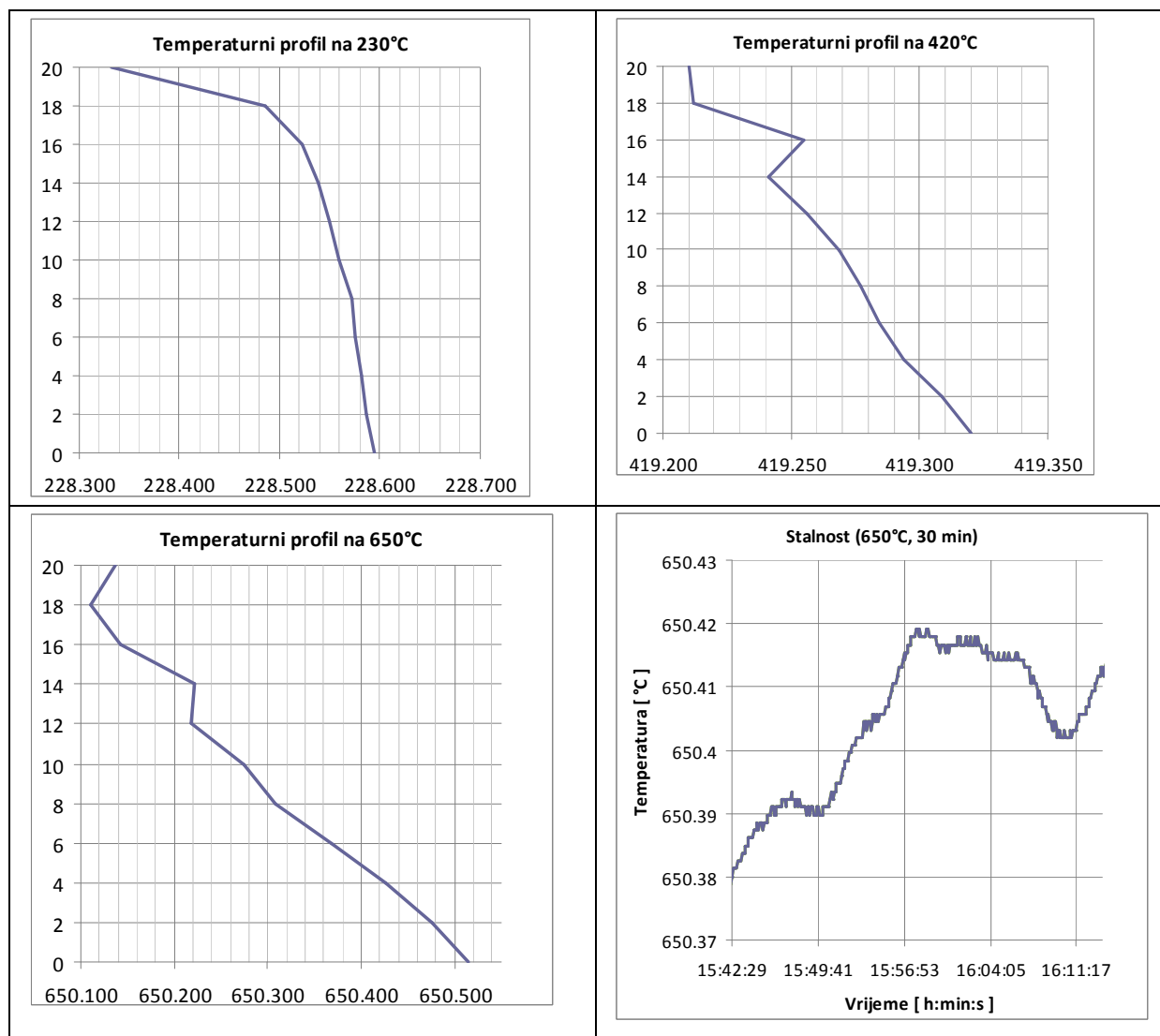
**Tabela 19 Tablični prikaz osnovnih dimenzija i područja rada termometrijskih peći**

Proizvođač	Isotech	Isotech	Isotech	Isotech
Model	875	ITL-M-17701	ITL-M-17703	465
Temp. područje primjene	50 °C do 700 °C	50°C do 500 °C	50°C do 700 °C	200°C do 1200 °C
Namjena:	Sn, Zn, Al	Sn, Zn	Sn, Zn, Al	Al, Ag, Cu
Radni volumen	67mm promjer 475mm dubina	Promjer: 54 mm Dubina: 368 mm	Promjer: 100 mm Dubina: 450 mm	Promjer: 100 mm Dubina: 450 mm
Snaga	3 kW	1,5 kW	3 kW	3 kW



**Slika 46 Termometrijske peći ra realizaciju fazne promjene u otvorenim fiksnim točkama.**

Detaljno su ispitane karakteristike peći kao što su dinamika postizanja temperatura, vertikalni profili temperatura i stabilnost temperature, te izvršena podešavanja kako bi se postigli odgovarajući parametri.

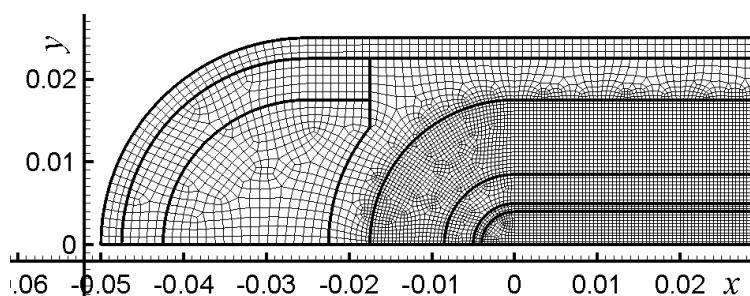


**Slika 47** Rezultati ispitivanja temperaturnih karakteristika termometrijskih peći za fiksne točke. Srednje temperaturna peć Isotech ITL-M-17703 , prema [74]

Kako bi se procijenio utjecaj izmjerenih temperaturnih gradijenata na eksperimentalnu izvedbu fazne promjene fiksne točke izvršeno je numeričko modeliranje pomoću programskog paketa FLUENT. Promatran je osnosimetrični nestacionarni modelu utjecaja temperaturnih gradijenata uzduž vanjske ovojnice fiksne točke na vrijeme trajanja realizacije krutišta cinka, [75].

Volumen fiksne točke podijeljen je u 29903 kontrolna volumena, sa 16 kontrolnih kuteva. Diskretizacija je povećana u mjestima od posebnog interesa, kao što je materijal fiksne točke, **Slika 48**.



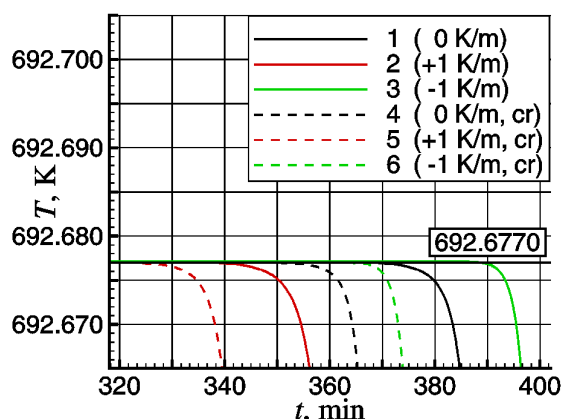


**Slika 48** Diskretizacija prostora fiksne točke za numeričko modeliranje procesa skrućivanja.

Analiziran je proces skrućivanja uz tri rubna temperaturna uvjeta na vanjskoj ovojnici fiksne točke:

1. temperatura na vanjskom rubu fiksne točke je uniformno za 1 K niža od temperature fazne fronte
2. temperatura je u prosjeku niža za 1 K, ali ima linearni temperaturni gradijent od 200 mK u visini fazne fronte (u vrhu fiksne točke je temperatura viša)
3. slično kao u 2. ali je u vrhu temperatura niža za 200 mK

Pri svakom od tri rubna uvjeta analiziran je utjecaj stvaranja unutarnje fazne fronte umetanjem kvarcne cijevi sobne temperature, kako je predviđeno eksperimentalnom procedurom, poglavlje 4.4.



**Slika 49** Rezultati modeliranja utjecaja temperaturnih gradijenata u termometrijskoj peći na trajanje fazne promjene u otvorenoj fiksnoj točki.

Iz rezultata modeliranja Slika 49. može se zaključiti da aksijalni gradijent uzduž materijala fiksne točke u visini 200 mK u pridonosi produženju ili skraćivanju trajanja fazne promjene za  $\approx 20$  minuta ( $\approx 6\%$ ).

Iniciranje stvaranja unutarnje fazne fronte skraćuje vrijeme trajanja fazne promjene za daljnjih  $\approx 20$  minuta ( $\approx 6\%$ ).

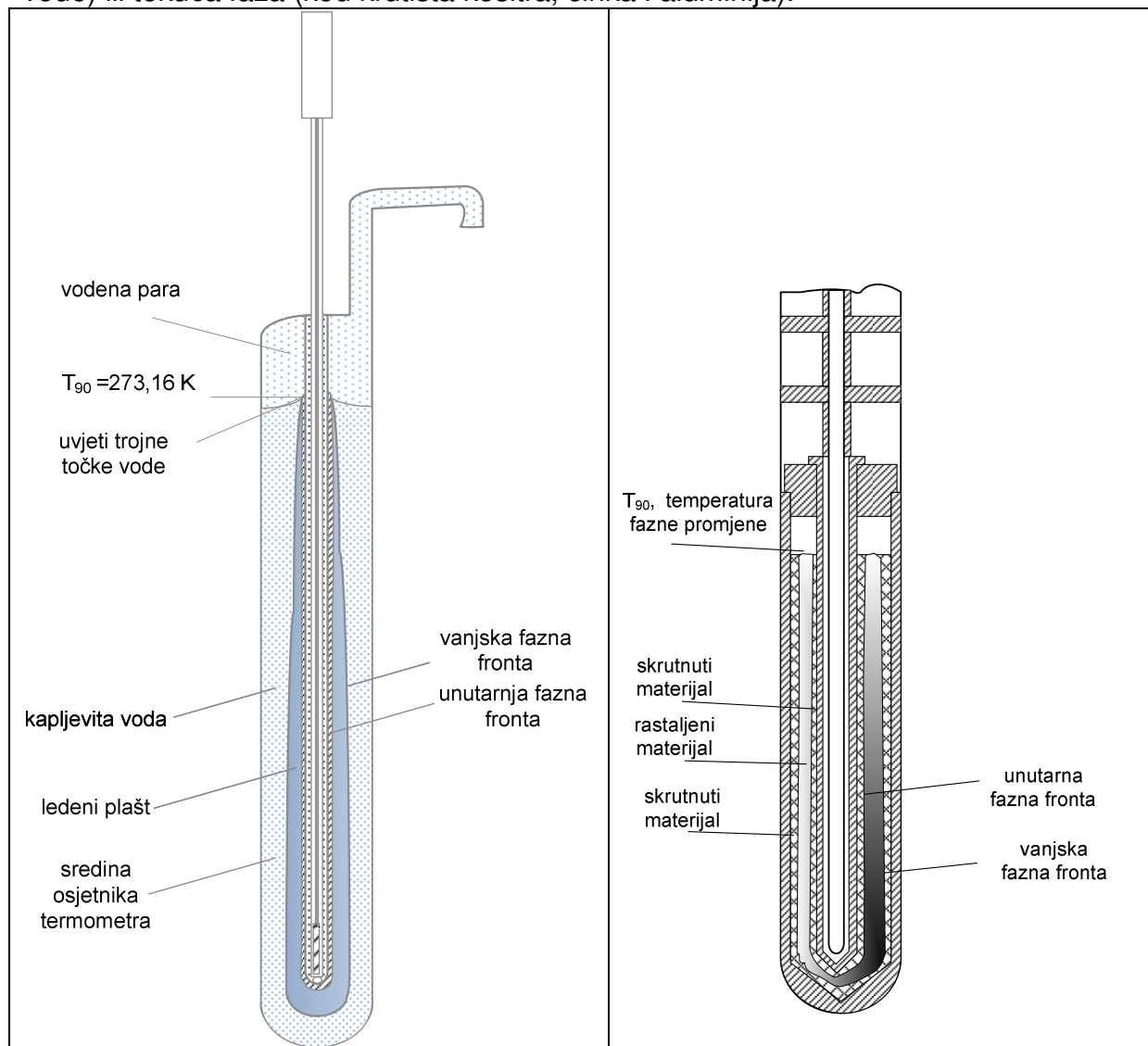
Iz rezultat se može zaključiti da je prihvatljivo u eksperimentalnu proceduru uključiti inicijalizaciju dodatne unutarnje fazne fronte, te, te da se mogu prihvatiti aksijalni temperaturni gradijenti do 400 mK uzduž donjeg dijela fiksne točke.

#### 4.4 Eksperimentalna procedura realizacije fazne promjene kao dvostruke fazne fronte u temperaturnim fiksnim točkama

Svaka dovedena ili odvedena toplina fiksnoj točki nakon faza koje prethode realizaciji troši se na pomicanje fazne fronte, što znači da u ravnotežnom stanju prilikom



mjerenja unutarnja fazna fronta polako odmiče od uložne rupe za termometar, a vanjska fazna fronta se približava unutarnjoj. Na taj način osigurano je da je između dvije fazne fronte vlada adijabatsko stanje, pa je to najbolji način da se termometar temperaturno odvoji od okoliša i jedino „vidi“ temperaturu fazne promjene. Između faznih fronti može biti krutina (u slučaju trojne točke žive, tališta galija i trojne točke vode) ili tekuća faza (kod krutišta kositra, cinka i aluminija).



**Slika 50 Presjek realizacije dvostruke fazne fronte u fiksnim točkama, lijevo trojna točka vode (tip E11), desno kositar, cink ili aluminij (tip ITL-M-17669, ITL-M-17671, ITL-M-17672).**

Na temelju provođenja probnih realizacija temperatura fiksnih točaka razvijena je eksperimentalna procedura za realizaciju faznih promjena u temperaturnim fiksnim točkama, te umjeravanje termometara u fiksnim točkama. Kroz eksperimentalnu proceduru propisane su tehnike koje osiguravaju da se svaki puta na identičan način osiguraju dvije fronte fazne promjene i ostvari predviđeno trajanje fazne promjene. Procedura je detaljno opisana u umjerenim uputama LPM-a [70] predstavlja u najkraćim crtama. U procedurama su navedene i mjerne tehnike te način korištenja ispravaka mjerenja (samozagrijanje termometra, hidrostatski stupac, ispravak zbog pritiska argona u otvorenim fiksnim točkama).

#### Realizacija temperature talište žive:

- napuni se uložna rupa za termometar s denaturiranim etilnim alkoholom,
- fiksna točka postavi se u kupku i regulator podesi na  $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ , te ostavi da se cijeli materijal fiksne točke smrzne preko noći,
- ujutro se uloži pomoćni termometar u uložnu rupu za termometar,
- podesi se regulator kupke na temperaturu  $-38.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  više od temperature trojne točke žive) da se počne stvarati vanjski otopljeni sloj žive,
- kad pomoćni termometar pokaže da je počelo otapanje vanjskog sloja žive, izvadi se pomoćni termometar i stavi se inoks šipka sobne temperature promjera 6 mm u trojnu točku žive kroz 1 minutu. Tako se inducira otapanje unutarnjeg sloja žive,
- vrati se pomoćni termometar u uložnu rupu te se prati stabilizacija temperature,
- nakon 30-tak minuta kad se ustanovi da je temperatura dvije fazne fronte stabilizirana, izvadi se prateći termometar te se u fiksnu točku uloži termometar za umjeravanje,
- uložna rupa uvijek se mora napuniti s alkoholom da se poboljša toplinski kontakt i spriječi kondenzacija.

#### Realizacija temperature tališta galija:

Talište galija može se realizirati u kupki Isotech 915

- galij u kontejneru fiksne točke smrzne se od dna prema slobodnoj površini, za što se koristi ledena kupka. Drugačiji smjer smrzavanja izazvao bi pucanje ovojnice fiksne točke,
- fiksna točka galija stavi se u kupku na temperaturu  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  višu od tališta galija, te se prati temperatura pomoćnim termometrom sve dok termometar ne pokaže da je dostignuta temperatura taljenja galija,
- izvuče se prateći termometar i usisa destilirana voda koja osigurava prijenos topline između fiksne točke i termometra, te se sa špricom ulije ( $17\text{ ml}^3$  ili  $24\text{ ml}^3$ , ovisno o korištenoj fiksnoj točki), destilirana voda temperature  $42\text{ }^{\circ}\text{C}$  koja otapa unutarnji sloj galija i tako stvara drugu faznu frontu,
- vrati se prateći termometar i nakon stabilizacije koja traje 25 do 30 minuta može se zamijeniti sa termometrom za umjeravanje,
- za realizaciju tališta galija pomoću fiksne točke ITL-M-17724 može se koristiti i Isotech ITL-M-17042B automatizirano termostatirano kućište.

#### Trojna točka vode

- prije realizacije fazne fronte ampule sa vodom trebaju se ostaviti preko noći u mješavini leda i vode,
- ampula s vodom stavlja se u manju termosicu iz koje viri samo vrh, te se uložna rupa za termometar puni alkoholom,
- šipke promjera 6 mm ohlađene u tekućem dušiku stavljaju se 4 puta u uložnu rupu za termometar da se stvori ledeni plašt sa vanjske strane uložne rupe,
- nastavlja se formiranje ledenog plašta ampuli s trojnom točkom vode dok razina slobodne površine ne poraste za 6,5 mm, što znači da je smrznuto otprilike 50 % vode,
- ampula sa trojnom točkom se ostavlja u smjesi leda i vode 3-5 dana prije početka mjerenja, kako bi se ispravila depresija izazvana unutrašnjim napetostima u ledu,

- za izvođenje mjerenja ampula se vadi iz smjese leda i vode, ulaganjem kvarcne šipke sobne temperature u uložnu rupu za termometar formira se unutrašnja fazna fronta, te se ampula vraća u smjesu leda i vode,
- nakon 40-50 sekundi vadi se kvarcna cijev i na njeno mjesto stavlja se termometar te nakon stabilizacije od 30 do 45 minuta mjerenje može početi,
- nakon završetka mjerenja uložna rupa mora se napuniti zdrobljenim ledom kako bi se spriječilo topljenje ledenog plašta uslijed konvektivnog prijenosa topline zračenjem.

Otvorene fiksne točke tip ITL-M-17669, ITL-M-17671, ITL-M-17672

- nakon sastavljanja, otvorene fiksne točke stavljaju se u termometrijske peći,
- sustav se vakuumira i puni argonom pet puta, pretlak na regulatoru Druck 615 namješta se na 30 mbar,
- postavlja se na regulatoru temperature peći temperatura 5 stupnjeva viša od temperature fazne promjene i prati se poraste temperature u fiksnoj točki,
- prateći termometar ulaže se u fiksnu točku i prati se proces taljenja materijala,
- u rastaljenom stanju materijal se ostavlja preko noći,
- sljedeći dan regulator peći postavlja se na temperaturu 1,2 °C ispod temperature krutišta,
- kada kroz 30 do 45 minuta termometar u fiksnoj točki pokaže da je dostignuta temperatura skrućivanja, termometar se vadi i u fiksnu točku se umeće sukcesivno dvije kvarcne šipke svaka po minutu, da se formira skrtunuti sloj metala oko uložne rupe za termometar. Nakon toga se termometar vraća u fiksnu točku,
- nakon stabilizacije koja traje 30-40 minuta može se prateći termometar zamijeniti progrijanim termometrom za umjeravanja.

Jedina iznimka je fiksna točka kositra jer kositar pokazuje veliku sklonost pothlađivanju, pri čemu je kositar ispod temperature krutišta u nestabilnom tekućem stanju. Temperatura pothlađivanja proporcionalna je čistoći kositra te pa za fiksne točke iznosi do 10 °C.



Slika 51 Induciranje početka kristalizacije u fiksnoj točki kositra vađenjem cijelog sklopa iz peći

Iz tog razloga se cijela fiksna točka kositra kad peć dostigne temperaturu skrućivanja izvuče van iz peći zajedno s termometrom, te kad prateći termometar pokaže da je počela kristalizacija stvaranjem vanjske fazne fronte (temperatura poraste na temperaturu krutišta), nastavlja se sa stvaranjem unutarnje fronte pomoću kvarcne šipke.

## 4.5 Razvoj matematičkog modela definicije Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90

Definicija temperaturne ljestvice sastoji se od nekoliko koraka koji će se u ovom poglavlju matematički definirati. Za realizaciju ITS-90 potrebno je izvršiti slijedeće korake:

1. Realizacija fazne promjene temperaturnih fiksnih točaka
2. Određivanje funkcije  $W(T_{90})$  u temperaturnoj fiksnoj točki
3. Procjena nesigurnosti određivanja funkcije  $W(T_{90})$  u temperaturnoj fiksnoj točki
4. Određivanje koeficijenata devijacijske funkcije za interpolaciju između fiksnih točaka
5. Procjena nesigurnosti interpolacije između fiksnih točaka

Predmet ovog poglavlja je predstavljanje matematičkih modela za izračun funkcije  $W(T_{90})$  u temperaturnoj fiksnoj točki s pripadajućom nesigurnošću, te prikaz izračuna koeficijenata za devijacijsku funkciju koja se koristi za interpolaciju između fiksnih točaka.

### 4.5.1 Matematički model određivanje funkcije $W(T_{90})$ u temperaturnoj fiksnoj točki

Prema definiciji ITS-90 [25] u području od 13,8 K do 971 °C definirana je vrijednostima funkcije  $W(T_{90})$  za etalonski termometar u fiksnim točkama, te se između fiksnih točaka vrši interpolacija korištenjem formula (16) i (22).

Funkcija  $W(T_{90})$  za neki termometar na temperaturi  $T_{90}$  je oblika :

$$W(T_{90}) = \frac{R(T_{90})}{R(0,01)}, \quad (44)$$

gdje je  $R(T_{90})$  izmjereni otpor termometra na temperaturi  $T_{90}$ , a  $R(0,01)$  ili  $R(273,16)$  iz jednadžbe (12) i (17) izmjereni otpor termometra na temperaturi trojne točke vode iskazanoj u kelvinima (273,16 K) ili stupnjevima celzijusa (0,01 °C).

Vrijednost  $W(T_{90})$  u sklopu disertacije smatra se aritmetička sredina od  $N$  nezavisnih određivanja (najmanje 3) za isti termometar,  $W_i(T_{90})$

$$W(T_{90}) = \frac{\sum_{i=1}^N W_i(T_{90})}{N} \quad (45)$$

Vrijednosti otpora termometra  $R(T_{90})$  i  $R(0,01)$  dobivena su uzastopnim očitanjima pokazivanja otporniškog mosta,  $X_t$  i  $X_{0,01}$ . Očitanje na mostu  $X_t$  je omjer nepoznatog otpora termometra  $R_i(T_{90})$  i otpora etalonskog otpornika  $R_{s1}$ ,

$$R(T_{90}) = X_t \cdot R_{s1} \quad (46)$$

dok je prilikom mjerenja u trojnoj točki vode očitavanje na mostu  $X_{0,01}$  omjer otpora termometra  $R(0,01)$  i otpora etalonskog otpornika  $R_{s2}$ :

$$R(0,01) = X_{0,01} \cdot R_{s2} \quad (47)$$

Vrijednosti otpora fiksnih otpornika određuju su umjeravanjem u laboratorijima koji održavaju etalon otpora, dugotrajnim mjerenjima u temperaturno stabiliziranim kupkama, te u trenutku umjeravanja imaju vrijednost  $R_{0s1}$  odnosno  $R_{0s2}$ .

Nakon umjeravanja fiksni otpori pokazuju promjenu otpora tijekom vremena (reda veličine 2ppm/godini) i ovisnost otpora o promjeni temperature (2ppm/°C) te je u matematički model potrebno uključiti sve poznate ispravke tih vrijednosti. One se mogu grupirati u dvije kategorije:

- ispravak vezan uz promjenu vrijednosti otpora između dva umjeravanja (drift),  $C_{RS1/1}$ ,  $C_{RS2/1}$ ,
- ispravak uslijed promjene temperature fiksnog otpora,  $C_{RS1/2}$ ,  $C_{RS2/2}$

pa ispravljene vrijednosti otpora imaju oblik:

$$\begin{aligned} R_{s1} &= R_{0s1} + C_{RS1/1} + C_{RS1/2}, \\ R_{s2} &= R_{0s2} + C_{RS2/1} + C_{RS2/2} \end{aligned} \quad (48)$$

Vrijednosti otpora termometra izračunati u formulama (46) i (47) proporcionalni su temperaturi fiksne točke i temperaturi trojne točke vode, ali kako se za njihovo računanje koriste direktna očitavanja s mosta potrebno je uključiti sve poznate ispravke. Ispravci se dijele u dvije grupe:

- ispravke temperature fiksne točke i trojne točke vode (utjecaj nečistoća na temperaturu tališta, krutišta ili trojne točke te na temperaturu trojne točke vode, korekcija zbog hidrostatskog stupca, samozagrijanja termometra, parazitskih toplinskih tokova, tlaka zraka ili argona tijekom realizacije)
- ispravke efekata mjernog sustava (utjecaj mjernog mosta, elektromagnetskih smetnji, proboja izolacije termometra)

Uvođenjem ispravaka vrijednosti otpora termometra na temperaturi  $T_{90}$  i u trojnoj točki vode imaju oblik:

$$R(T_{90}) = R_{s1} \cdot \left( X_t + \sum_{l=1}^I C_{xt/l} \right) \quad (49)$$

$$R(0,01) = R_{s2} \cdot \left( X_{0,01} + \sum_{k=1}^k C_{x0.01/k} \right) \quad (50)$$

Gdje su  $\sum_{l=1}^l C_{xt/l}$  i  $\sum_{k=1}^k C_{x0.01/k}$  poznati ispravci fizičke realizacije fiksne točke a koje su pojedinačno pobrojane dalje u tekstu.

Objedinjavanjem poznatih ispravaka model umjeravanja u ima oblik:

$$W(T_{90}) = \frac{(R_{0s1} + C_{RS1/1} + C_{RS1/2}) \cdot \left( X_t + \sum_{l=1}^l C_{x0.01/l} \right)}{(R_{0s2} + C_{RS2/1} + C_{RS2/2}) \cdot \left( X_{0,01} + \sum_{k=1}^k C_{x0.01/k} \right)} \quad (51)$$

Takav oblik matematičkog modela umjeravanja pokazao se vrlo osjetljiv na promjene vrijednosti otpora etalonskih otpornika te rezultira povećanjem konačne nesigurnost umjeravanja, te se u praksi koristi samo za umjeravanje termometra u trojnoj točki vode, tj. određivanje otpora termometra u trojnoj točki vode.

Model određivanja otpora termometra u trojnoj točki vode ima oblik:

$$R(0,01) = (R_{0s2} + C_{RS2/1} + C_{RS2/2}) \cdot \left( X_{0,01} + \sum_{k=1}^k C_{x0.01/k} \right) \quad (52)$$

Za umjeravanje u fiksnim točkama u praksi pokazala bolja metoda da se koristi isti otpornik za mjerenje u fiksnim točkama i trojnoj točki vode,

$$R_{s1} \approx R_{s2} \approx R_s \quad (53)$$

iako se time ne iskorištava potpuna razlučivost mosta. Naime, mjerni opseg korištenih otpornih mostova je od 0 do 1,29999, te se korištenjem etalonskog otpornika od 25  $\Omega$  i etalonskog termometra koji ima otpor na trojnoj točki vode od  $\approx 25\Omega$  a time i vrijednost  $X_{0,01} \approx 1$ , najveći mjerni opseg mosta dostigne kod temperature od  $\approx 75^\circ\text{C}$ . Ako se koristi etalonski otpornik od 100 $\Omega$ , tada je u trojnoj točki vode vrijednost  $X_{0,01} \approx 0,25$ , što znači četiri puta manja rezolucija, no zato se termometri mogu umjeravati s istim otpornikom u punom području definicije ITS-90 jer je u krutištu aluminijska za isti termometar vrijednost  $X_t \approx 0,844$ . Iz tog razloga usvojena je koncepcija da se za umjeravanja u području do tališta galija ( $29,7646^\circ\text{C}$ ) koristi etalonski otpornik od 25  $\Omega$  za mjerenja u fiksnim točkama i trojnoj točki vode, a za realizacije fiksnih točaka iznad tog područja etalonski otpornik od 100  $\Omega$ . Omjer vrijednosti dva etalonska otpornika iz formule (51) koja se koriste prilikom očitavanja omjera  $X_t$  i omjera  $X_{0,01}$ , u formuli (54) označeno indeksom  $x_t$  odnosno  $x_{0,01}$  tada postaje

$$\frac{(R_{0s} + C_{RS/1} + C_{RS/2})_{X_t}}{(R_{0s} + C_{RS/1} + C_{RS/2})_{X_{0,01}}} \approx 1 + \frac{C_{RS/3}}{R_{0s}} + \frac{C_{RS/4}}{R_{0s}} \quad (54)$$

gdje  $C_{RS/3}$  i  $C_{RS/4}$  predstavljaju promjene vrijednosti otpora  $R_{0s}$  između umjeravanja termometra u fiksnoj točki i umjeravanja termometra u trojnoj točki vode.

Uključivanjem svih ispravaka, matematički model mjerenja ima slijedeći oblik:

$$W(T_{90}) = (1 + D_{RS/3} + D_{RS/4}) \cdot \frac{(X_t + C_{Xt/1} + C_{Xt/2} + C_{Xt/3} + C_{Xt/4} + C_{Xt/5} + C_{Xt/6} + C_{Xt/7})}{(X_{0.01^\circ\text{C}} + C_{X0.01/1} + C_{X0.01/2} + C_{X0.01/3} + C_{X0.01/4} + C_{X0.01/5} + C_{X0.01/6} + C_{X0.01/7})} \quad (55)$$

gdje su:

ulazne veličine vezane uz vrijednost fiksnog otpora:

$R_{0s}$  otpor etalonskog otpornika iz umjernice

$D_{RS/3}$  relativna promjena otpora etalonskog otpornika između mjerenja u fiksnoj točki i mjerenja u trojnoj točki vode,  $D_{RS/3} = C_{RS/3} / R_{0s}$

$D_{RS/4}$  relativna promjena temperature etalonskog otpornika između mjerenja u fiksnoj točki i mjerenja u trojnoj točki vode  $D_{RS/4} = C_{RS/4} / R_{0s}$

ulazne veličine vezane uz određivanje temperature fiksne točke:

$X_t$  očitavanje s otpornog mosta tijekom mjerenja (aritmetička sredina  $n=30$ )

$C_{Xt/1}$  ispravak temperature fiksne točke, podatak iz umjernice ili usporedbe

$C_{Xt/2}$  ispravak temperature zbog hidrostatskog stupca otopljenog materijala

$C_{Xt/3}$  ispravak temperature zbog parazitskih toplinskih tokova

$C_{Xt/4}$  ispravak zbog samozagrijanja termometra (Jouleova toplina)

$C_{Xt/5}$  ispravak zbog nesigurnosti mosta, uključuje nelinearnost

$C_{Xt/6}$  ispravak zbog elektromagnetskih smetnji i efekta izmjenične struje

$C_{Xt/7}$  ispravak zbog tlaka zraka prilikom realizacije fiksne točke

Ulazne veličine vezani uz mjerenje u trojnoj točki vode:

$X_{0.01^\circ\text{C}}$  očitavanje s otpornog mosta tijekom mjerenja (aritmetička sredina  $n=30$ )

$C_{x0.01/1}$  ispravak temperature trojne točke vode, uključuje nečistoće, otopljeni zrak i izotopski sastav vode

$C_{x0.01/2}$  ispravak temperature zbog hidrostatskog stupca vode

$C_{x0.01/3}$  ispravak temperature zbog parazitskih toplinskih tokova

$C_{x0.01/4}$  ispravak zbog samozagrijanja termometra (Jouleova toplina)

$C_{x0.01/5}$  ispravak zbog linearnosti mjernog mosta

$C_{x0.01/6}$  ispravak zbog elektromagnetskih smetnji i efekta izmjenične struje

$C_{x0.01/7}$  ispravak uslijed proboja izolacije termometra zbog kondenzacije

$S_{W(T_{90})}$  rasipanje ponovljenih mjerenja funkcije  $W(T_{90})$

#### 4.5.2 Određivanje nesigurnosti realizacije ITS-90 u temperaturnoj fiksnoj točki

Procjena složene standardne mjerne nesigurnosti  $W(T_{90})$  zasniva se na teoretskim osnovama iznesenim u poglavlju 3. Primjenom izraza (37) sastavljena varijanca za predstavljeni matematički model se računa na slijedeći način:

$$\begin{aligned}
 u_{W(T_{90})}^2 = & \left( \frac{\delta W(T_{90})}{\delta D_{RS/3}} \right)^2 * u_{D_{RS/3}}^2 + \left( \frac{\delta W(T_{90})}{\delta D_{RS/4}} \right)^2 * u_{D_{RS/4}}^2 \\
 & + \left( \frac{\delta W(T_{90})}{\delta X_{0.01^\circ\text{C}}} \right)^2 * u_{X_{0.01}}^2 + \left( \frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{X0.01/1}} \right)^2 * u_{C_{X0.01/1}}^2 + \dots + \left( \frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{X0.01/7}} \right)^2 * u_{C_{X0.01/7}}^2 \\
 & + \left( \frac{\delta W(T_{90})}{\delta X_t} \right)^2 * u_{X_t}^2 + \left( \frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{Xt/1}} \right)^2 * u_{C_{Xt/1}}^2 + \dots + \left( \frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{Xt/7}} \right)^2 * u_{C_{Xt/7}}^2 \\
 & + 2 \cdot r_1 \cdot \left( \frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{X0.01/1}} \right) \cdot \left( \frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{Xt/1}} \right) \cdot u_{C_{X0.01/1}} \cdot u_{C_{Xt/1}} \\
 & + \dots \\
 & + 2 \cdot r_6 \cdot \left( \frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{X0.01/6}} \right) \cdot \left( \frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{Xt/6}} \right) \cdot u_{C_{X0.01/6}} \cdot u_{C_{Xt/6}} + S_{W(T_{90})}
 \end{aligned} \quad (56)$$

gdje je  $S_{W(T_{90})}$  rasipanje ponovljenih mjerenja  $W_i(T_{90})$  za isti termometar.

Vrijednosti koeficijenata korelacije  $r_1, r_2, r_3, r_4, r_5$  i  $r_6$  u formuli (56) nisu poznate, te će stoga biti vrlo konzervativno procijenjene da su jednake 0;

$$r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, r_6 = 0 \quad (57)$$

Odabir takve vrijednosti opravdan je iz slijedećih razloga:

1. derivacija  $\delta W(T_{90}) / \delta C_{X0.01/i}$  je negativna;
2. vrijednosti korelacijskih koeficijenata osim  $r_3$  nemaju fizikalnu podlogu da budu negativne, te stoga ako se odabere 0 za njihovu vrijednost maksimizira se ukupna nesigurnost [76];
3. vrijednost  $r_3$  može biti negativna, ali je vrijednost  $u_{C_{X0.01/3}}$  koja predstavlja parazitske toplinske tokove prilikom mjerenja otpora termometra u trojnoj točki vode u svim mjerenjima pokazao vrlo mali po iznosu, te se stoga član

$$2 \cdot r_3 \cdot \left( \frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{X0.01/3}} \right) \cdot \left( \frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{Xt/3}} \right) \cdot u_{C_{X0.01/3}} \cdot u_{C_{Xt/3}} \text{ može zanemariti.}$$



Posljedica odabira vrijednosti koeficijenata korelacije iz formule (57) stoga maksimiziranje vrijednosti  $u_{W(T_{90})}^2$ , pa se prihvaća takva konzervativna procjena.

Kao što je naveden u disertaciji pod  $W(T_{90})$  se općenito smatra aritmetička sredina od većeg broja mjerenja veličine  $W_i(T_{90})$ . Dva različita mjerenja  $W_i(T_{90})$  i  $W_j(T_{90})$  veličine smatrat će jako koreliranima jer se koriste iste fiksne točke i ista mjerna oprema, pri odvojenim realizacijama fazne promjene fiksne točke pa će se faktor korelacije dva takva mjerenja proglašiti najvećim,

$$r(W_i(T_{90}), W_j(T_{90})) = 1 \quad (58)$$

Nadalje, prilikom dva različita mjerenja  $W_i(T_{90})$  i  $W_j(T_{90})$  ukupna složena nesigurnost je bila istog iznosa,

$$u_{W_i(T_{90})}^2 = u_{W_j(T_{90})}^2 \quad (59)$$

Pa je onda

$$u_{W(T_{90})}^2 = u_{W_i(T_{90})}^2 + S_{W(T_{90})} \quad (60)$$

pri čemu je  $S_{W(T_{90})}$  varijanca više ponovljenih mjerenja  $W_i(T_{90})$ , i predstavlja mjeru stabilnosti termometra prilikom umjeravanja u fiksnoj točki.

Kombinirana standardna nesigurnost  $u_{W(T_{90})}^2$  transformira se u standardnu nesigurnost temperature  $u_{T_{90}}^2$  pomoću izraza:

$$u_{T_{90}}^2 = \left( \frac{\partial W(T_{90})}{\partial T_{90}} \right)^2 u_{W(T_{90})}^2 \approx \left( \frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}} \right)^2 u_{W(T_{90})}^2 \quad (61)$$

jer su je razlika između  $W_r(T_{90})$  i  $W(T_{90})$  mala po apsolutnom iznosu. Vrijednosti parcijalne derivacije  $\frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}}$  i recipročne derivacije prikazane su tablično, Tabela 20.

**Tabela 20 Popis fiksnih točaka, vrijednosti referentne funkcije  $W_r$  i parcijalnih derivacija**

Fiksna točka	Temperatura, °C	Referentna funkcija $W_r$	$dW_r/dT$ 1/K	$dT/dW_r$ K/1
Hg	-38.8344	0.84414211	0.004037	247.71
H <sub>2</sub> O	0.01	1.00000000	0.003989	250.69
Ga	29.7646	1.11813889	0.003952	253.04
In	156.5985	1.60980185	0.003801	263.09
Sn	231.928	1.89279768	0.003713	269.32
Zn	419.527	2.56891730	0.003495	286.12
Al	660.323	3.37600860	0.003205	312.01

### 4.5.3 Ostvarenje ITS-90 između fiksnih točaka

Nakon određivanja vrijednosti funkcije  $W(T_{90})$  u fiksnim točkama potrebno je odrediti koeficijente  $a, b, c, d$ , u devijacijskim funkcijama (16) i (22).

U njima je prikazano odstupanje izmjerenih vrijednosti  $W(T_{90})$  u fiksnim točkama od referentne funkcije  $W_r(T_{90})$  za termometar kojim se želi vršiti interpolacija.

Samo određivanje koeficijenata funkcija (16) i (22) je trivijalno te predstavlja rješavanje zatvorenog linearnog sustava.

Rezultat umjeravanja termometra su numeričke vrijednosti:

- Otpora termometra u trojnoj točki vode,  $R(0,01)$
- Koeficijenata  $a, b, c$  i  $d$  devijacijskih funkcija (16) i (22),

Nakon određivanja koeficijenata u fiksnim točkama algoritam za interpolaciju temperature između fiksnih točaka je slijedeći:

1. na temperaturi  $T_{90}$  koja se želi odrediti prema definiciji ITS-90 izmjeri se otpor termometra,  $R(T_{90})$ ,
2. izračuna se vrijednost funkcije  $W(T_{90}) = \frac{R(T_{90})}{R(0,01)}$ ,
3. izračuna se pomoću koeficijenata  $a, b, c$  i  $d$  vrijednost devijacijske funkcije ( $W_r(T_{90}) - W(T_{90})$ ) na temperaturi  $T_{90}$ ,
4. Izračuna se odgovarajuća vrijednost  $W_r(T_{90})$ ,
5. Iz vrijednosti  $W_r(T_{90})$  izračuna se odgovarajuća temperatura  $T_{90}$  pomoću (13) i (21).

### 4.5.4 Nesigurnost realizacije ITS-90 između fiksnih točaka

Nesigurnost definicije temperaturne ljestvice u definicijskim točkama procijenjena je sa  $u_{W(T_{90})}$ . U idealnom slučaju nesigurnost interpolacije između točaka bi trebala biti zanemariva ako se koristi propisana interpolacijska funkcija.

U definiciji ITS-90 postoje podpodručja koja se međusobno preklapaju, pa na nekoj temperaturi može postojati razlika u interpolaciji koja nastaje interpolacijom korištenjem devijacijske funkcije za različita podpodručja. Nesigurnost definicije temperaturne ljestvice zbog takve pogreške naziva se nejednoznačnost tip 1 (*non-uniqueness type 1*).

Nadalje, za istu temperaturu u istom podpodručju interpolacije mogu se koristiti etalonski termometri različitih fizičkih tipova izvedbi. Značajke termometara mogu biti takve da uzrokuju međusobno odstupanje izmjerene devijacijske funkcije ( $W_r(T_{90}) - W(T_{90})$ ) na nekoj temperaturi  $T_{90}$ . Nesigurnost definicije temperaturne ljestvice zbog takve pogreške naziva se nejednoznačnost tip 3 (*non-uniqueness type 3*).

Nesigurnost realizacije temperaturne ljestvice između fiksnih točaka se stoga procjenjuje na:

$$u_{T_{90}}^2 = u_{W(T_{90})}^2 + u_{\text{int}/1}^2 + u_{\text{int}/3}^2 \quad (62)$$

gdje je:

- $u_{\text{int}}$  nesigurnost definicije temperaturne ljestvice na temperaturi  $T_{90}$
- $u_{W(T_{90})}$  nesigurnost realizacije temperaturne ljestvice u temperaturnim fiksnim točkama
- $u_{\text{int}/1}$  *nejednoznačnost tip 1*, nesigurnost definicije temperature uslijed korištenja različitih devijacijskih funkcija za isti termometar na istoj temperaturi
- $u_{\text{int}/3}$  *nejednoznačnost tip 3*, nesigurnost definicije temperature zbog korištenja različitih etalonskih termometara

## 4.6 Karakteriziranje značajki ulaznih veličina realizacije temperaturne ljestvice

Nakon definiranja matematičkog modela potrebno je teoretski i eksperimentalno odrediti značajki ulaznih veličina i procijeniti njihove nesigurnosti. Značajke koje se karakteriziraju na sličan način pri mjerenju u fiksnoj točki i trojnoj točki vode analizirat će se samo jednom, a u drugom slučaj će se dati samo formulacija ili brojčana vrijednost.

Tijekom određivanja značajki vrlo često će radi percepcije fizikalnog značenja ispravka iznos ispravka i standardna nesigurnost ispravka biti izraženi u milikelvinima, ppm (parts per million) ili milibarima, iako su oni u matematičkom modelu vezani na bezdimenzijski omjer  $W(T_{90})$  nepoznat do kraja umjeravanja. Osnovni razlog tome je što ne postoji intuitivni osjećaj za numeričke vrijednosti bezdimenzijske funkcije  $W(T_{90})$ .

U temperaturnom području koje je predmet ove disertacije od  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bezdimenzijska funkcija kreće se u intervalu  $0.8441 < W(T_{90}) < 3.3760$ , što je interval koji ne koji se ne veže prirodno uz temperaturno područje. Slična je stvar i s nesigurnostima. Prilikom analize standardne nesigurnosti funkcije  $W(T_{90})$ , iznos standardne nesigurnosti od  $u_{W(302,9146)} = 3,952\text{E-}06$  pri temperaturi  $T = 302,9146\text{ K}$ , lakše je promatrati kao nesigurnost temperature fazne promjene od  $1\text{ mK}$  na temperaturi tališta galija ( $29,76465\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Da bi se zadovoljila matematička forma na kraju svake diskusije bit će dani koeficijenti osjetljivosti pomoću kojih je iskazani ispravak i pridruženu standardnu nesigurnost prikladno u oblik naznačen u matematičkom modelu.

Pokazalo se da su razlike između referentne funkcije  $W_r(T_{90})$  i  $W(T_{90})$  male (uobičajeno reda veličine  $10 - 40\text{ ppm}$ ), te je opravdano za male promjene temperature u promjenu funkcije  $\delta W(T_{90})$  koristiti u prvoj aproksimaciji sljedeću izraz unoseći zanemarivu numeričku pogrešku;

$$\delta W(T_{90}) \approx \frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}} \delta T_{90}, \quad (63)$$

slično kao u (61).

I obratno, za preračunavanje uskog temperaturnog intervala izraženog kroz promjenu  $\Delta W(T_{90})$  u promjenu temperature  $\delta T_{90}$  može se rabiti inverz parcijalne derivacija referentne funkcije  $W_r(T_{90})$  iz (63):

$$\delta T_{90} \approx \frac{\partial T_{90}}{\partial W_r(T_{90})} \delta W(T_{90}) \quad (64)$$

..

Numeričke vrijednosti parcijalne derivacije  $\frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}}$  i  $\frac{\partial T_{90}}{\partial W_r(T_{90})}$  prikazuje Tabela 20

#### 4.6.1 Relativna promjena otpora vezana uz $D_{RS/3}$

Relativna promjena otpora vezana za stabilnost etalonskog otpornika izražava se prema godišnjoj promjeni vrijednosti otpornika  $C_{RS/4}$  koji je na razini od 0,2 ppm u dvije godine za Tinsley etalonske otpornike, odnosno 0,4 ppm za Leeds&Notrhrop etalonske otpornike.

Ispravak relativne promjene  $D_{RS/3}$  odnosi se na promjenu između mjerenja u fiksnoj točki i mjerenja u trojnoj točki vode, uz vremenski razmak od najviše jednog dana, pa je vrijednost ispravka:

$$D_{RS/3} = \frac{C_{RS/3}}{R_{0s}} \cdot \frac{1}{2 \cdot 365} \quad (65)$$

Numerička vrijednost ispravka je ispod razine detekcije za obje vrste otpornika, te je stoga zanemariva.

Za procjenu mjerne nesigurnosti uzima se granica pogreške kao najveća godišnja promjena otpora  $(C_{RS/3})_{\max}$  od 0,1 ppm odnosno 0,2 ppm, te se računa standardna mjerna nesigurnost za pravokutnu razdiobu prema

$$u_{D_{RS/3}} = \frac{(C_{RS/3})_{\max}}{R_{0s} \cdot \sqrt{3}} \quad (66)$$

Numeričke vrijednosti standardne mjerne nesigurnosti prikazuje Tabela 21.

**Tabela 21 Procjena standardne mjerne nesigurnosti zbog stabilnosti etalonskog otpornika**

Etalonski otpornik	Godišnja ppm	Godišnja promjena, $C_{RS/3}, \Omega$	Standardna nesigurnost, $u_{D_{RS/3}}$
Leeds&Northrup 100 $\Omega$	0,2	0,000 02	$2 \times 10^{-7}$
Tinsley 100 $\Omega$	0,1	0,000 01	$1 \times 10^{-7}$
Tinsley 25 $\Omega$	0,1	0,000 0025	$1 \times 10^{-7}$

Koeficijent osjetljivosti računa se parcijalnim deriviranjem funkcije  $W(T_{90})$  po  $D_{RS/4}$  uz uzimanje značajnih članova :

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta D_{RS3}} \approx \frac{X_t}{X_{0.01^\circ C}} \quad (67)$$

#### 4.6.2 Relativna promjena otpora vezana uz temperaturu etalonskog otpornika $D_{RS/4}$

Ovaj ispravak povezan je s oscilacijama temperature etalonskog otpornika između mjerenja u fiksnoj točki i u trojnoj točki vode. Etalonski otpornik je umjeren na temperaturi  $T_{umj}$ , te pri promjeni temperaturu na neku temperaturu kupke  $T_{kup}$  valja uvesti ispravak

$$C_{RS/4} = \beta \cdot (T_{kup} - T_{umj}) \quad (68)$$

gdje je  $\beta$  koeficijent promjene otpora s temperaturom.

Korišteni otpornici ispitani su stabiliziranjem na različitim temperaturama, te je izračunat koeficijent promjene otpora s temperaturom:

$$\beta = 2 \text{ ppm} / K \quad (69)$$

u području oko temperature 23 °C, što je u skladu s specifikacijama proizvođača. Ispravak relativne promjene otpora s temperaturom računa se onda prema

$$D_{RS/4} = \frac{C_{RS/4}}{R_{0s}} = \frac{\beta \cdot (T_{kup} - T_{umj})}{R_{0s}} \quad (70)$$

U vrhunskom mjeriteljstvu uobičajeno je da se ovaj ispravak ne izračunava nego se etalonski otpornici drže na istoj temperaturi na kojoj su i umjereni. U pravilu je to uljna kupka na temperaturi 23 °C.

Oscilacije temperature uljne kupke korištene tijekom mjerenja kreću se u granicama  $\pm 10$  mK, iz čega se mogu korištenjem (68) izračunati granice pogreške otpora od 0,02 ppm.

Termostatirani kontejner od proizvođača Tinsley pokazao se nepodobnim za etalonsku liniju jer u izmjerene promjene vrijednosti fiksnog otpora uslijed oscilacija okolišne temperature na razini do  $\pm 3$  ppm, što predstavlja i granicu pogreške za izračunavanje standardne nesigurnosti.

Standardna nesigurnost ispravka računa se iz granične promjene otpora uslijed temperaturne promjene,

$$u_{D_{RS/4}} = \frac{(C_{RS/4})_{\max}}{R_{0s} \cdot \sqrt{3}} \quad (71)$$

Etalonski otpornik	Granična pogreška, ppm		Granična pogreška, $C_{RS/4}$ , $\Omega$		Standardna nesigurnost, $u_{D_{RS/3}}$	
	u uljnoj kupki	u Tinsley komori	u uljnoj kupki	u Tinsley komori	u uljnoj kupki	u Tinsley komori
Leeds&Northrup 100 $\Omega$	0,02	-	$2 \times 10^{-6}$	-	$1 \times 10^{-8}$	-
Tinsley 100 $\Omega$	0,02	3	$2 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-6}$
Tinsley 25 $\Omega$	0,02	3	$0,5 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-6}$

#### 4.6.3 Određivanje očitavanja s otpornog most tijekom mjerenja, $X_t$ i $X_{0.01^\circ\text{C}}$

Bilježenje očitavanja omjera  $X_t$  i  $X_{0.01^\circ\text{C}}$  sa otpornog mosta izvodi se računalnim programom razvijenom u LPM-u. Računalo pri svakom bilježenju podataka bilježi i sve postavke sa mosta (datum, vrijeme, struja, frekvencija, širina pojasa, oznake etalonskih otpornika, itd.) kako bi se rezultati mogli kasnije analizirati u potpunosti. Nakon formiranja dvostruke fazna promjene u fiksnoj točki kao što je opisano u

poglavlju 4.4, te detekcije pomoću pratećeg termometra da je nastupilo stabilno stanje, može se izvaditi prateći termometar i na njegovo mjesto staviti termometar za mjerenje.

Nakon umetanja termometra u uložnu rupu realizirane fiksne točke, temperaturna ravnoteža se poremeti, te toplina dovedena (trojna točka žive i vode) ili odvedena (talište galija, krutište kositra, cinka i aluminija) termometrom uzrokuje pomicanje unutrašnje fazne fronte. Sustavu za ponovno vraćanje u ravnotežu treba 15 minuta za točke s dobrim toplinskim kontaktom (trojna točka žive i vode, talište galija) do 30-45 minuta (krutišta kositra, cinka i aluminija)

Mjerenje se počinje nakon počinje 15 minuta nakon postizanja ravnotežnog stanja. Sa mosta računalo očitava 32 omjera  $X_t$  i  $X_{0.01^\circ\text{C}}$  s intervalom između očitavanja od 30 sekundi. Da bi se procijenio efekt samozagrijavanja termometar promijeni se struja uzbude, očita se sljedećih 32 mjerenja, i na kraju se računalo očitava 32 mjerenja na prvoj struji radi kontrole stabilnosti. Zbog svake promjene struje uzbude mijenja se i očitavanje mosta, pa se uzima tranzijentni period od 3 minute između prvog i drugog te drugog i trećeg skupa mjerenja. Trajanje mjerenja  $X_t$  ukupno traje 54 minute, te se nakon toga određuje  $X_{0.01^\circ\text{C}}$  u istom trajanju.

Svaki skup mjerenja od 32 očitavanja testira se Grubbsovom metodom na stršeće vrijednosti koje se isključe. Ako su u skupu više od dvije stršeće vrijednosti mjerenje se ponavlja.

Ulazne veličine  $X_t$  i  $X_{0.01^\circ\text{C}}$  računaju se kao aritmetičke sredine od 30 mjerenja prvog skupa,

$$X_t = \frac{1}{30} \sum_{i=1}^{30} X_{it} \quad (72)$$

$$X_{0.01^\circ\text{C}} = \frac{1}{30} \sum_{i=1}^{30} X_{i0.01^\circ\text{C}} \quad (73)$$

Standardne nesigurnosti  $u^2_{X_t}$  i  $u^2_{X_{0.01}}$  računaju se statističkom metodom tipa A, kako je izloženo u poglavlju 3.1

$$u^2_{X_t} = \frac{\sum_{i=1}^{30} (X_{it} - X_t)^2}{n(n-1)} \quad (74)$$

$$u^2_{X_{0.01}} = \frac{\sum_{i=1}^{30} (X_{i0.01^\circ\text{C}} - X_{0.01^\circ\text{C}})^2}{n(n-1)} \quad (75)$$

Koeficijenti osjetljivosti  $\frac{\delta W(T_{90})}{\delta X_t}$  i  $\frac{\delta W(T_{90})}{\delta X_{0.01^\circ\text{C}}}$  aproksimiraju se parcijalnim derivacijama funkcije  $W(T_{90})$  po ulaznoj veličinama  $X_t$  i  $X_{0.01^\circ\text{C}}$  uzimanje članova koji su po numeričkoj vrijednosti značajni:

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta X_t} \approx \frac{1}{X_{0.01^\circ\text{C}}} \quad (76)$$

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta X_{0.01^\circ\text{C}}} \approx \frac{X_t}{X_{0.01^\circ\text{C}}^2} \quad (77)$$

#### 4.6.4 Ispravak temperature fiksne točke $C_{xt/1}$

Ovaj ispravak ima često dominantni utjecaj u analizi nesigurnosti temperature fiksnih točaka, a podrazumijeva ispravak temperature fazne promjene zbog nečistoća i izotopskog sastava materijala fiksne točke.

Iako su metali koji se koriste za izradu fiksnih točaka nominalno izuzetno čisti (>99,9999 % masenog udjela) utjecaj otopljenih nečistoća ne može se zanemariti.

Kad se miješaju čisti metali s različitim kemijskim elementima u različitim omjerima stvara se više vrsta mješavina, od slitina do višefaznih mješavina. Utjecaj nečistoća na temperaturu fazne promjene može se u nekim slučajevima odrediti analitički ako postoje podaci o sadržaju nečistoća.

U ravnoteži fazne fronte krutišta ukupan broj atoma (ili molekula) koje se odvajaju sa površine krute faze je nula. Nečistoće, koje razrjeđuju gustoću atoma osnovnog materijala u krutoj i tekućoj fazi i mijenjaju strukturu i energetska razina krutine te mijenjaju temperaturu na kojoj se uspostavlja ravnoteža. Ako se pretpostavi najjednostavniji model u kome nečistoće nemaju utjecaj na energiju vezanja, zamjena nekoliko atoma otopine (čisti materijal) sa atomima otapala (nečistoće) dovodi do različitih stanja energije u krutoj i tekućoj fazi, te stoga i do promjene entropije. Ako se pretpostavi da je latentna toplina fuzije otopine nepromijenjena, fazna promjena nastupa na temperaturi

$$T_{fp} \approx T_0 + (k_0 - 1) \frac{RT_0^2}{\Delta H_f} c_l \quad (78)$$

gdje je  $T_0$  temperatura fazne promjene čiste tvari,  $c_l$  početna koncentracija nečistoća u tekućoj fazi,  $R$  je plinska konstanta,  $\Delta H_f$  je molarna toplina fazne promjene a  $k_0$  koeficijent ravnotežne distribucije za nečistoću, [77]. Koeficijent  $k_0$  predstavlja omjer nečistoća u krutoj i tekućoj fazi. Kako fazna fronta skrućivanje metala napreduje, udio nečistoća u preostaloj tekućoj fazi se povećava ( $k_0 < 1$ ) ili smanjuje ( $k_0 > 1$ ), što uzrokuje devijaciju temperature fazne promjene. Iz formule (78) vidljivo je daje za  $k_0 > 1$  temperatura krutišta povećana, što je u suprotnosti sa čestom pretpostavkom nečistoće uzrokuju sniženje temperature fazne promjene.

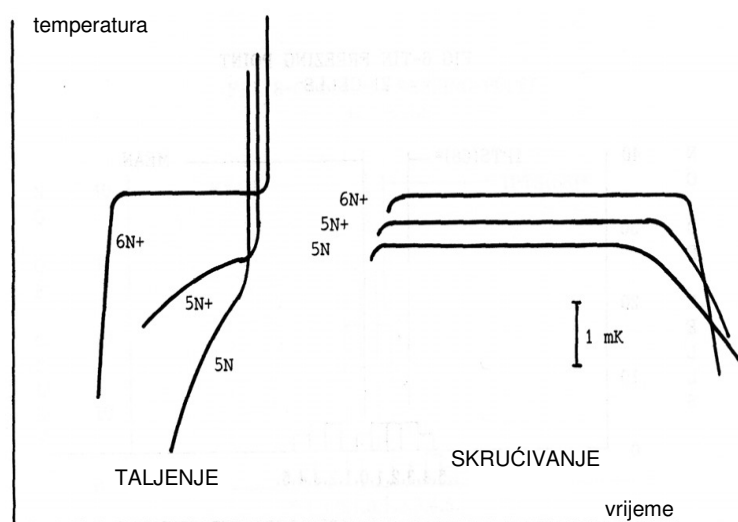
Za materijal kojim su napunjene fiksne točke korištene za realizaciju temperature ljestvice dostavljena je kemijska analiza nečistoća kojom se pokušalo analitički odrediti ispravak (78), no postoje tri ograničenja:

- gotovo sve nečistoće u materijalima fiksne točke su na granici detekcije, pa su i njihove relativne nesigurnosti velike
- većina nečistoća mijenja energiju vezanja [78] pa pretpostavke za formulu (78) nisu zadovoljene



- kemijska analiza izrađena je za cijelu šaržu materijala od kojeg je napravljeno veći broj temperaturnih fiksnih točaka, a proces izrade i punjenja fiksne točke materijalom je značajan izvor nečistoća [79].

Utjecaj nečistoća izražen kroz (78) može se analizirati i eksperimentalno, što je i čest slučaj kad nisu poznati udjeli nečistoća. Najširu primjenu ima kontinuirano taljenje i skrućivanje materijala fiksne točke uz praćenje promjene temperature u vremenu etalonskim termometrom, Slika 52.



**Slika 52 Prikaz ovisnosti temperature taljenja i skrućivanja o udjelu nečistoća [80]**

U idealnim uvjetima poklapanje temperature taljenja i skrućivanja značilo bi da je materijal idealno čist Slika 52, a povećanje nečistoća mijenja oblik zabilježene temperature u vremenu. Dva su problema vezana uz ovu eksperimentalnu metodu:

- oblik promjene temperature koja se mjeri u fiksnoj točki ovisna je o rasporedu nečistoća, na što utječe i brzini prethodnih faznih promjena. Polagano taljenje nakon brzog skrućivanja ima mali temperaturni raspon jer su nečistoće homogeno raspoređene po uzorku, dok taljenje nakon sporog skrućivanja tijekom kojeg su se nečistoće pomicala pred faznom frontom kroz tekuću fazu ima oblik koji bi upućivao na povećani udio nečistoća.
- ovom metodom se ne može procijeniti numerička vrijednost ispravka (depresija ili elevacija temperaturne fazne promjene) jer polazi od pretpostavke da sve nečistoće smanjuju temperaturu fazne promjene, što generalno nije zadovoljeno.

Najveću težinu u određivanju numeričke vrijednosti ispravka ima direktna usporedba dviju fiksnih točaka pomoću prijenosnog etalona, [81], [82].

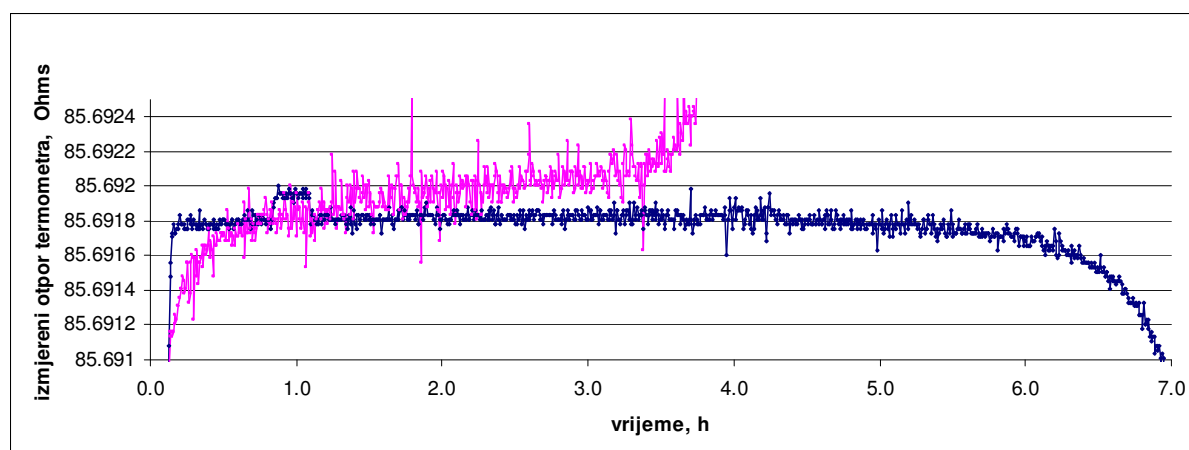
U okviru istraživanja u sklopu ove disertacije za određivanje ispravka korištena je kombinirana metoda. U prvoj fazi je ispravak procijenjen da ima vrijednost nula, uz nesigurnost jednaku rasponu temperature  $\delta T_f$  u kome se odvija 80% fazne promjene koja se koristi za realizaciju temperaturne ljestvice, [83].

Nakon izvođenja niza međulaboratorijskih usporedbi fiksnih točaka pomoću prijenosnih etalona, određena su vrijednosti ulazne veličine  $C_{xt/1}$  za svaku fiksnu točku.

Za fiksne točke realizirane kao krutišta metala da dvostrukom faznom frontom najveća opažena temperatura fazne promjene uzima se kao referentna, [71]. Nakon mjerenja na maksimumu temperature potvrđivanja potrebno je pratiti temperaturu još slijedećih 10 % do 20% trajanja fazne promjene kako bi se potvrdilo da je maksimum dostignu.

Tabela 22 predočuje aktualnu procjenu Ispravka temperature  $C_{xt/1}$ . Standardna nesigurnost  $u_{C_{xt/1}}$  procijenjena je iz širine najvećeg temperaturnog intervala u kome se odvija fazna promjena, Slika 53, uz pretpostavku kvadratne razdiobe

$$u_{C_{xt/1}} = \frac{\delta T_f}{\sqrt{3}}, \text{ mK} \quad (79)$$



**Slika 53** Rezultati usporedbe temperature taljenja i skrućivanja fiksne točke aluminija za procjenu standarne nesigurnosti ispravka  $C_{xt/1}$

**Tabela 22** Vrijednost ispravaka temperature fiksne točke i popis međunarodnih usporedbi na temelju kojih je izračunat

Fiksna točka	Ispravak $C_{xt/1}, mk$	Standardna nesigurnost	Međunarodna usporedba
Hg	0,0	0,3	EURAMET 1127, EURAMET 1144, EURAMET 1167
Ga	0,0	0,3	EURAMET 1127, EURAMET 1144, EURAMET 1167
Sn	0,0	0,5	EURAMET 1144, EURAMET 1167
Zn	-1,2	0,9	EURAMET 1144, EURAMET 1167
Al	-4,08	1,5	EURAMET 820, LPM-PTB 2009

Koeficijent osjetljivosti  $\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{xt/1}}$  ispravka aproksimira se parcijalnom derivacijom funkcije  $W_r(T_{90})$  na temperaturi  $T_{90}$  uz uzimanje članova koji su po numeričkoj vrijednosti značajni:

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{Xt/1}} \approx \left( \frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}} \right)_{T_{90}} \quad (80)$$

#### 4.6.5 Ispravak temperature trojne točke vode $C_{x0.01/1}$

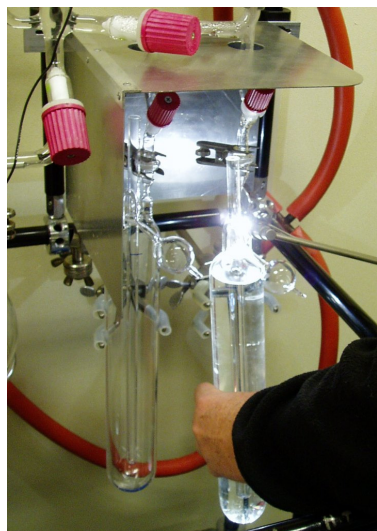
BIPM definicija kelvina i dodatna preporuka BIPM-a [18] zahtjeva da izotopski sastav vode korišten za realizaciju trojne točke vode bude identičan sa referentnom uzorkom Vienna Standard Mean Ocean Water , (V-SMOW):

0.000 155 76 mola  $^2\text{H}$  po molu  $^1\text{H}$   
 0.000 379 9 mola  $^{17}\text{O}$  po molu  $^{16}\text{O}$   
 0.002 005 2 mola  $^{18}\text{O}$  po molu  $^{16}\text{O}$ .

Ispravak stvarne temperature trojne točke vode u odnosu na definiciju može se procijeniti u ovisnosti o permilima odstupanja koncentracija teških izotopa  $\delta D$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{17}\text{O}$  od definirane vrijednosti i depresije temperature za pojedini izotop  $A_D$ ,  $A_{18\text{O}}$ ,  $A_{17\text{O}}$ , prema [84]:

$$\Delta T_{iso} = -A_D \delta D - A_{18\text{O}} \delta^{18}\text{O} - A_{17\text{O}} \delta^{17}\text{O} \quad (81)$$

Zbog prirodne frakcionacije vode većina kontinentalnih izvora vode od kojih se destilira voda za ampule trojnih točaka vode osiromašeni su teškim izotopima  $^2\text{H}$  i u manjoj mjeri  $^{17}\text{O}$  i  $^{18}\text{O}$ , a sastav vode ovisi o geografskoj visini, nadmorskoj visini, godišnjem dobu i vodenoj površini iz koje su generirane padaline, [85]. Za vrijeme procesa destilacije uzorak vode se često dodatno osiromaši teškim ionima [86], pa temperatura trojne točke vode dobivena iz kontinentalne vode bez dodatne intervencije ima depresiju do  $-110 \mu\text{K}$  u odnosu na definiciju ITS-90. Iz toga razloga se tijekom izrade ampula trojnih točaka vode nakon svake faze uzima uzorak trojne točke vode te se analizom utvrđuje izotopski sastav i po potrebi modificiraju parametri destilacije odnosno obogaćuje izotopima uzorak vode. Na temelju zadnjeg uzorka vode, korisnik može procijeniti konačnu depresiju na temelju analize izotopskog sastava, Slika 54.



**Slika 54** Odvajanje kvarcne ampule trojne točke vode sa destilacijske linije u NMI, Delft Nizozemska. Vidljive su dodatne ampule za uzimanje uzorka radi određivanja izotopskog sastava vode.

Takvim postupkom mogu se ostvariti temperature trojne točke vode unutar  $\pm 20 \mu\text{K}$  u odnosu na definiciju. Dodatna izotopska frakcionacija pojavljuje se prilikom stvaranja ledenog plašta oko uložne rupe za termometar, no ona je procijenjena na manje od  $10 \mu\text{K}$  ako stvaranje ledenog plašta traje manje od par dana, [87].

Led ima manju gustoću od vode, te ledeni plašt zbog uzgonskog efekta stvara pritisak na uložnu rupu za termometar. Veličina temperaturne depresije iznosi do  $20 \mu\text{K}$  za štapne termometre [88], a efekt može anulirati postavljenjem tankog izolacijskog sloja (5 mm) ispod termometra.

Utjecaj preostalog zraka u ampuli trojne točke vode može se procijeniti promatranjem veličine preostalog zraka nakon što se okretanjem ampule trojne točke sva vodena para dovede u ručku ampule i opteretiti tlakom vode. Nakon utvrđivanja veličine preostalog zraka, može se utvrditi korekcija, prema [89]. U sklopu istraživanja provedena su ispitivanja i izračunata korekcija je zanemariva.

Nečistoće trojne točke vode predstavljaju uz izotopski sastav glavnu stavku nesigurnosti realizacije. Četiri su izvora nečistoće:

- tijekom obrade unutrašnjosti ampule trojne točke vode koriste se kiseline i lužine ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ) bi se materijal pasificirao. Te zaostale komponente su visoko topive u ledu, te mogu uzrokovati depresiju temperature.
- Borosilikatno staklo je slabo topivo u vodi pogotovo nakon pasifikacije unutrašnjosti ampule stakla. Procjenjuje se da prosječna godišnja promjena temperature trojnih točaka vode u ampulama od borosilikatnog stakla iznosi oko  $-4 \mu\text{K}$  uslijed otapanja stakla u vodi, pri čemu su varijacije jako ovisne o proceduri pripreme stakla, [16]. Sve trojne točke vode korištene u sklopu disertacije su od kvarcnog stakla, gdje je problem otapanja manji za red veličine.
- utjecaj nečistoća može biti vidljiv kao utjecaj topivosti preostalog zraka u ampuli, no smatra se da je zanemariv ako je količina procijenjenog zraka mala, [90]

- neke ugljikovodici se ne mogu odstraniti destilacijom, ali njihov utjecaj procjenjuje na manje od 10  $\mu\text{K}$ , [91]

Nečistoće generalno nisu topive u ledu, pa se njihov utjecaj može procijeniti polaganim formiranjem plašta pri kome fazna fronta gura pred sobom nečistoće. Usporedbom izmjerene temperature na početku formiranja plašta od vode s najmanje nečistoća i onom na kraju, može se procijeniti utjecaj nečistoća, [92]. Za takav tip procjene potrebno je smrzavanje uzorka vode kroz 30 dana da bi se postigla nesigurnost procjene nečistoća od 30  $\mu\text{K}$ .

Najčešća metoda procjene utjecaja nečistoća je indirektna. Uzimanjem uzorka vode s gotove ampule trojne točke odredi se ispravak uslijed izotopskog sastava, a zatim se direktnom usporedbom odredi temperatura trojne točke vode. Razlika između temperature predviđene izotopskim ispravkom i izmjerene temperature pripisuje se nečistoćama.

Temperatura fazne fronte trojne točke vode ima odmah nakon realizacije temperaturnu depresiju 0,2 mK do 1 mK, proporcionalno brzini stvaranja ledenog plašta, [93]. Pretpostavlja se da je uzrok naprezanja u novostvorenim ledenim kristalima i visokoj koncentraciji defekata kristalnih struktura zbog neravnotežnih uvjeta stvaranja. Temperaturna depresija smanjuje se s vremenom, pa nakon petodnevnog odležavanja trojne točke vode u ledenoj kupelji pada na 30  $\mu\text{K}$ .

Za potrebe realizacije temperaturne ljestvice koja je predmet ovog istraživanja korištena je trojna točke vode od proizvođača Isotech s poznatim ispravkom temperature iz umjernice.

Ispravak izražen u temperaturi iznosi 9  $\mu\text{K}$ , uz mjernu nesigurnost 70  $\mu\text{K}$  ( $k=2$ ).

$$C_{x0.01/1} = 9\mu\text{K} \quad (82)$$

$$u_{C_{x0.01/1}} = 35\mu\text{K} \quad (83)$$

Trojna točka vode uspoređena su u ključnoj usporedbi K4 (Key Comparison K4) te je eksperimentalno ostvaren rezultat ispravka 4  $\mu\text{K}$  uz mjernu nesigurnost 90  $\mu\text{K}$  ( $k=2$ ).

Koeficijent osjetljivosti  $\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{x0.01/1}}$  aproksimira se sljedećim izrazom :

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{x0.01/1}} \approx \frac{X_t}{X_{0,01^\circ\text{C}}} \left( \frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}} \right)_{0,01^\circ\text{C}} \quad (84)$$

#### 4.6.6 Ispravak temperature zbog hidrostatskog stupca otopljenog materijala i hidrostatskog stupca vode, $C_{xt/2}$ i $C_{x0.01/2}$

Rezultat mjerenje temperature u fiksnoj točki sa jednom ili dvije fronte fazne promjene rezultira s vertikalnim hidrostatskim gradijentom u tekućoj fazi. Veličina promjene temperature proporcionalna je visini stupca tekuće faze iznad osjetnika termometra. Izmjerena temperatura mora se korigirati za razliku između

hidrostatskog tlaka na slobodnoj površini i u temperaturnom središtu osjetnika termometra.

Ispravci izraženi u temperaturi iznose  $C_{Xt/2}$  i  $C_{x0.01/2}$  iznose:

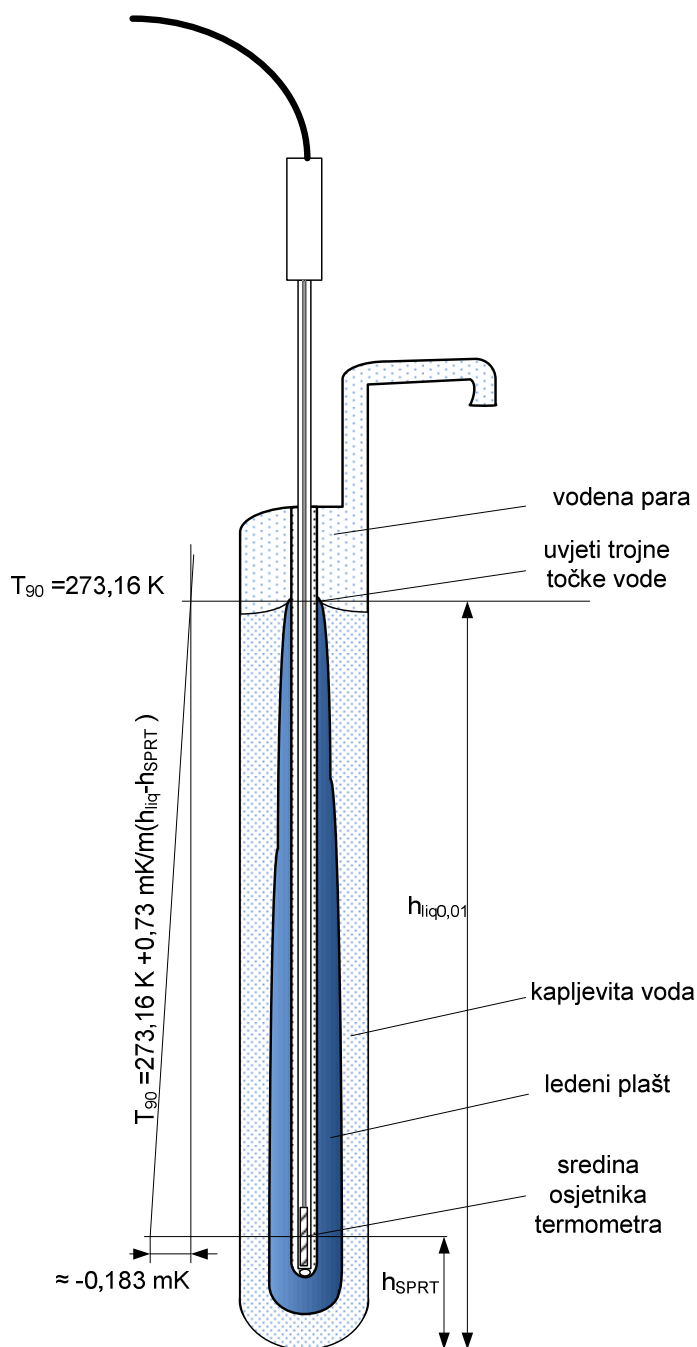
$$C_{Xt/2} = \frac{\partial T_{90}}{\partial h} (h_{liqX} - h_{SPRT}) \quad (85)$$

$$C_{x0.01/2} = \frac{\partial T_{90}}{\partial h} (h_{liq0.01} - h_{SPRT}) \quad (86)$$

gdje je  $h_{liqX}$  odnosno  $h_{liq0.01}$  vertikalna pozicija slobodne površine rastaljenog materijala ili vode u tijeku mjerenja,  $h_{SPRT}$  je vertikalna pozicija temperaturnog centra osjetnika a  $\frac{\partial T_{90}}{\partial h}$  je koeficijent hidrostatskog tlaka propisan definicijom ITS-90 [25], a predstavljen u Tabela 23

**Tabela 23 Vrijednost koeficijenta hidrostatskog tlaka**

Fiksna točka	$\frac{\partial T_{90}}{\partial h}$ , mK/m	Koeficijent volumne promjene pri fuziji, %
TT Hg	7.1	-3.6
TT H <sub>2</sub> O	-0.73	9,2
T Ga	-1.2	3,2
K Sn	3.3	-2,7
K Zn	2.2	-4,6
K Al	2.7	-7,2



**Slika 55 Ispravak izmjerene temperature trojne točke zbog hidrostatskog stupca**

Nesigurnost ispravka zbog hidrostatskog stupca sastoji se od nesigurnosti vertikalne pozicije osjetnika i nesigurnosti vertikalne pozicije slobodne površine materijala ili vode. Za štapni otporni termometar pozicija osjetnika je određena diferencijalnom ekspanzijom platinskih vodova i kvarcne zaštitne cijevi. Nesigurnost određivanja vertikalne pozicije slobodne površine vezana je uz određivanje pozicije slobodne površine na sobnoj temperaturi, određivanje linearne ekspanzije materijala ovojnice fiksne točke (kvarc, grafit) i materijala slobodne površine s promjenom temperature i volumne volumne promjene materijala pri promjeni faze.

Ulazna veličina za procjenu nesigurnosti vertikalne pozicije slobodne površine je 2 cm za metalne fiksne točke u neprozirnim kućištima i 1 cm za trojnu točku vode.

Za svako mjerenje računa se pojedinačno utjecaj hidrostatkog tlaka ovisno o korištenom termometru.

Koeficijenti osjetljivosti aproksimiraju se slijedećim izrazima:

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{Xt/2}} \approx \left( \frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}} \right)_{T_{90}} \quad (87)$$

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{x0.01/2}} \approx \frac{X_t}{X_{0,01^\circ\text{C}}} \left( \frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}} \right)_{0,01^\circ\text{C}} \quad (88)$$

#### 4.6.7 Ispravak temperature zbog parazitskih toplinskih tokova $C_{Xt/3}$

Pri eksperimentalnoj realizaciji fazne promjene u fiksnoj točki okolina kontinuirano odvodi između 3 W i 30 W pa sustav ne postiže toplinsku ravnotežu. Toplinski tokovi kroz fiksnu točku, nedovoljno uronjenje osjetnika termometra u fiksnoj točki te parazitski toplinski tokovi doprinose pojavi temperaturne greške koja može biti iznosa nekoliko mK, [82]

Idealno, osjetnik etalonskog termometra je potpuno okružen frontom fazne promjene materijala fiksne točke. Nejednoliki početak kristalizacije ili veliki temperaturni gradijenti na vanjskoj ovojnici fiksne točke mogu dovesti do proboja fazne fronte kroz koje se javljaju parazitski toplinski tokovi.

Pojava takvih smetnji može se analizirati mjerenjem profila temperature  $T(h)$  u fiksnoj točki sa promjenom visine  $h$ . Za pravilno izvedenu dvostruku faznu frontu u fiksnoj točki taj profil prema [76] ima oblik:

$$T(h) \approx T_{90} + \frac{dT_{90}}{dh}(h - h_0) + (T_{okol} - T_{90}) \exp\left(-\frac{h_0 - h}{L}\right) \quad (89)$$

gdje je  $T_{90}$  temperatura fazne fronte na slobodnoj površini,  $h$  udaljenost termometra od dna fiksne točke,  $h_0$  je visina slobodne površine,  $T_{okol}$  je temperatura okruženja fiksne točke, a parametar  $L$  je duljina atenuacije prijenosa topline koja ovisi konstrukciji fiksne točke i obično se uzima vrijednost 2-3 cm. Drugi eksponencijalni član uzima se samo za fiksne točke sa malom dubinom uranjanja. Za većinu točaka je odbacivanjem eksponencijalnog člana moguće pratiti teoretski hidrostatski profil nekoliko centimetara u fiksnoj točki. Time se potvrđuje da je:

- dubina uronjenja dovoljna
- termometar okružen sa potpunom faznom frontom.

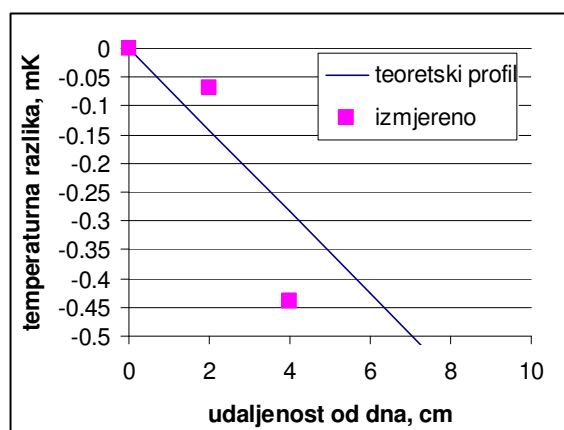
Nesigurnost zbog nedovoljnog uronjenja i parazitskih toplinskih tokova može se procijeniti na temelju odstupanja izmjerenih vrijednosti od idealnog hidrostatskog profila dizanjem termometra sa dna uložne rupe u  $N$  koraka, [94]:



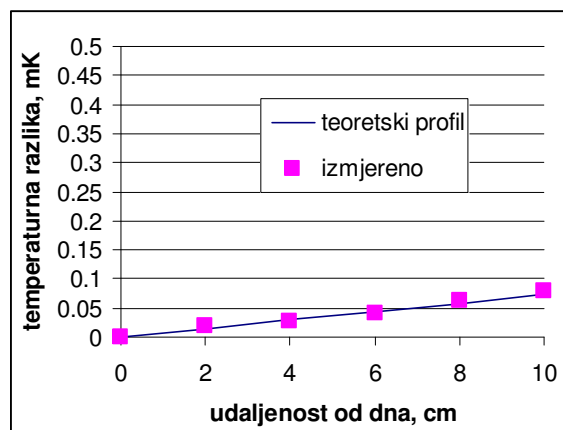
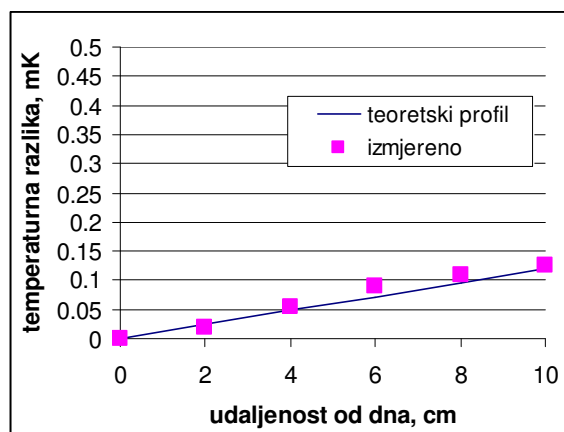
$$u^2_{C_{Xt/3}} = \frac{1}{N-1} \sum_i \left[ T(h_i) - T_{90} - \frac{dT_{90}}{dh} (h_i - h_0) \right]^2 \quad (90)$$

gdje je  $T(h_i)$  izmjerena temperatura na visini  $h_i$  a  $\frac{dT_{90}}{dh}$  je koeficijent hidrostatskog tlaka, Tabela 23.

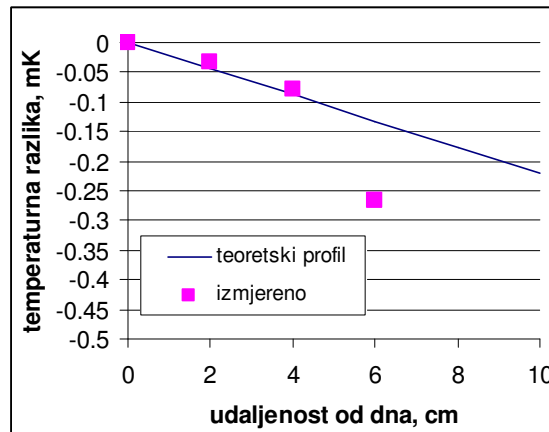
Tijekom istraživanja mjereni su temperaturni profili u fiksnim točkama te je na temelju tih rezultat modificirana eksperimentalna procedura. Rezultate jednog skupa mjerenja prikazuje slika Slika 56. Rezultati mjerenja su ovisni o konstruktivnim značajkama upotrijebljenog termometra, te se mjerenje ponavlja za svaki tip termometra.



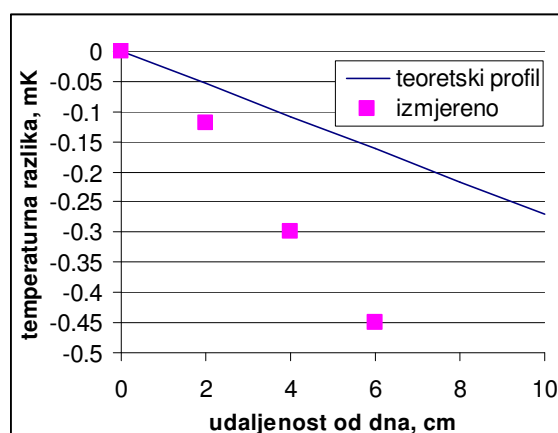
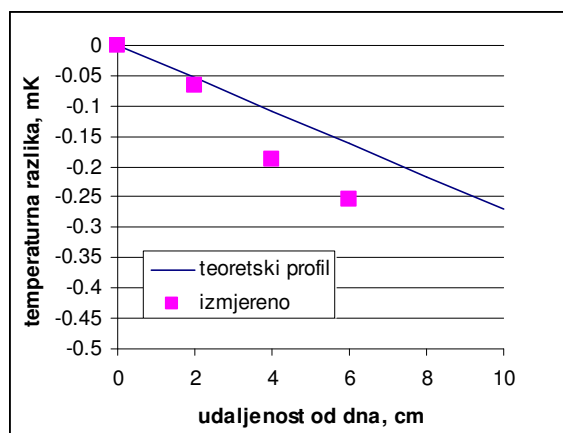
a) Fiksna točka Hg, model „Slim“

b) Fiksna točka H<sub>2</sub>O, model E11

c) Fiksna točka Ga, ITL-M-17401



d) Fiksna točka Sn, model ITL-M-17669



e) Fiksna točka Zn, model ITL-M-17671

f) Fiksna točka Al, model ITL-M-17672

**Slika 56** Rezultati mjerenja temperaturnog profila u fiksnim točkama sa realiziranim faznim promjenama za termometar HartScientific model 5681. Mjerenje se izvodi postupnim spuštanjem termometra u koracima od 2 cm sa početne visine 10cm.

Iz rezultata mjerenja vidljivo je da je moguće dobro pratiti hidrostatski temperaturni profil u fiksnim točkama sa dobrim temperaturnim kontaktom i malim razlikama prema temperaturi okoliša. Iznimka je trojna točka žive model „Slim“, jer ima malu visinu stupca ( $\approx 8$  cm) pa veća na  $h=4$  cm parazitski toplinski tokovi narušavaju valjanost mjerenja.

Izvođenje mjerenja temperaturnog profila zahtjevno i dugotrajno, jer period stabilizacije temperature nakon spuštanja ili podizanja termometra iznosi 15 do 30 minuta. Iz tog razloga se mjerenje ne provodi prilikom svake realizacije, već služi za provjeru eksperimentalna procedura koja osigurava zadovoljavajući profil. Na temelju više mjerenja računaju se prema (90) vrijednost  $u_{C_{Xt/3}}$  koja se koristi u budžetu nesigurnosti. Aktualne vrijednosti  $u_{C_{Xt/3}}$  prikazane su tablično:

**Tabela 24** Vrijednosti standardne nesigurnosti  $u_{C_{Xt/3}}$  ispravka

Fiksna točka	$u_{C_{Xt/3}}$ , mK
TT Hg	0,2
TT H <sub>2</sub> O	0,03
T Ga	0,03
K Sn	0,15
K Zn	0,2
K Al	0,35

Koeficijent osjetljivosti aproksimira se slijedećim izrazom:

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{Xt/3}} \approx \left( \frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}} \right)_{T_{90}}$$

#### 4.6.8 Ispravak temperature zbog parazitskih toplinskih tokova $C_{x0.01/3}$

U trojnoj točki vode utjecaj parazitskih toplinskih tokova manje je izražen nego u metalnim fiksnim točkama zbog veće dubine uranjanja i mogućnosti vizualne provjere stanja ledenog plašta. Ako se pokaže sumnja u rezultat mjerenja, potrebno je napraviti provjeru praćenja teoretskog hidrostatskog profila, kao kod metalnih fiksnih točaka. Rezultate takvog mjerenja pokazuje Slika 56 b).

Tijekom mjerenja termometar mora biti zaštićen neprozirnim omotačem da bi se spriječilo prodiranje infracrvenog zračenje kroz vodu i kvarcne dijelove.

Ispravak temperature zbog parazitskih toplinskih tokova  $C_{x0.01/3}$  uzima se da ima standardnu nesigurnost uz pravokutnu razdiobu:

$$u_{C_{x0.01/3}} = 30 \mu K \quad (91)$$

Koeficijent osjetljivosti aproksimira se slijedećim izrazom:

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{x0.03/1}} \approx \frac{X_t}{X_{0.01^\circ C}} \left( \frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}} \right)_{0.01^\circ C} \quad (92)$$

#### 4.6.9 Ispravak zbog samozagrijanja termometra, $C_{xt/4}$ i $C_{x0.01/4}$

Utjecaj samozagrijanja termometra pojedinačno je najčešće najveći ispravak uz ispravak zbog temperature fiksne točke, te će stoga biti detaljno analiziran.

Mjerenje električnog otpora uvijek veže s sobom prolazak struje kroz otpor, a time i zagrijavanje otpora. Za male temperaturne promjene tipične za termometriju, učinak se može opisati Fourierovim zakonom: porast temperature proporcionalan je utrošenoj snazi. Za nova ili specifična mjerenja, posebno u niskotemperaturnom području ili gdje je značajno prisutna konvekcija potrebno je eksperimentalno utvrditi ovisnost.

Pojednostavljeni model ovisnosti temperature termometra  $T(I)$  o struji  $i$  prema [95] glasi:

$$T(I) = T(I=0) + I^2 \cdot R(T) \cdot (r_{int} + r_{ext}) \quad (93)$$

pri čemu je  $I$  efektivna vrijednost struje  $R(T)$  je otpor osjetnika platinskog otporničkog termometra, a  $r_{int}$  i  $r_{ext}$  su interne i eksterne komponente toplinskog otpora između termometra i njegovog okoliša. Za različite izvedbe termometra nominalnog otpora 25,5  $\Omega$ , porast temperature osjetnika pri mjerenju u trojnoj točki vode zbog protoka struje kreće se u rasponu od 0,3 mK/mA<sup>2</sup> do 0,3 mK/mA<sup>2</sup>.

Unutarnji toplinski otpor ovisan je konstrukciji osjetnika termometra, posebno duljini, promjeru, geometriji zavojnice osjetnika, vrsti i tlaku plina kojim je punjena zaštitna

cijev termometra te je konstantan na nekoj temperaturi. Vanjski toplinski otpor ovisi o okruženju termometra u fiksnoj točki. Promjena debljina vodenog filma s unutarnje strane ledenog plašta, Slika 50, pri realizaciji trojne točke vode može promijeniti iznos samozagrijanja termometra za 0,1 mK, dok razlika između različitih trojnih točaka vode može biti do 0,5 mK za isti termometar. Iz tog razloga se mjerenje izvodi sa dvije struje  $I_1$  i  $I_2$  te se računa ispravak kojim se može aproksimirati otpor termometra pri  $I=0$  mA. Ispravak se provodi samo kad je temperaturno okruženje osjetnika vrlo stabilno što je slučaj u fiksnoj točki. Ekstrapolacija na očitavanje  $X_t(I=0)$  koje bi bilo kad ne bi proticala struja može se izračunati iz očitavanja s otpornog mosta  $X_t(I_1)$  dobiven pri poznatoj struji uzbude termometra i fiksnog otpora  $I_1$ , te dodatnog mjerenje  $I(X_2)$  sa strujom uzbude  $I_2$ :

$$X_t(0) = X_t(I_1) + C_{xt/4} = X(I_1) - \frac{I_1^2}{I_2^2 - I_1^2} (X(I_1) - X(I_2)) \quad (94)$$

Diferenciranjem (94) može se dobiti procijeniti utjecaj ulaznih veličina pogreške mjerenja:

$$d(X) = \frac{I_2^2}{I_1^2 - I_2^2} dX(I_1) + \frac{I_1^2}{I_1^2 - I_2^2} dX(I_2) + \frac{2 \cdot I_2^2}{I_1^2 - I_2^2} \left[ \frac{I_1^2 (X(I_2) - X(I_1))}{I_1^2 - I_2^2} \right] \left( \frac{dI_1}{I_1} - \frac{dI_2}{I_2} \right) \quad (95)$$

Vidljivo je da greška ekstrapolacije na struju  $I=0$  mA formula (95) ima dva izvora:

- pogreške u očitavanju mosta,  $dX(I_1)$ ,  $dX(I_2)$
- pogreška uslijed struje mjerenja  $dI_1$ ,  $dI_2$

Pogreška u očitavanju mosta je posljedice utjecaja rasipanja izmjerenih vrijednosti omjera s mosta  $X_{it}$ , stabilnosti otpora, temperaturne stabilnosti kupke sa otpornikom, utjecaja samozagrijanja etalonskog otpornika, diferencijalne nelinearnosti mosta, promjene koeficijenta osjetljivosti termometra.

Budući da se mjerenja sa dvije struje uzbude radi procjene ispravka samozagrijanja termometra izvode u kratkom vremenskom periodu od najviše sat vremena, doprinos pogreški očitavanja omjera s mosta  $dX(I_1)$ ,  $dX(I_2)$  zbog učinka stabilnosti etalonskog otpornika je zanemariv. Isto tako utjecaj temperaturne promjene etalonskog otpornika može se zanemariti što je potvrđenom mjerenjem stabilnosti kupke s etalonskim otpornicima.

Samozagrijavanje etalonskog otpornika ima mali utjecaj za struje do 5 mA, što je i praktični limit struje za termometre, pa se utjecaj može zanemariti u kupkama sa dobrim konvektivnim prijenosom topline, [96].

Promjena očitavanja uslijed promjene struje je mala po iznosu, 0,0001% do 0,0004% ovisno o upotrijebljenom etalonskom otporniku, pa se može pojaviti greška zbog utjecaja diferencijalne linearnosti mosta. Uzrok linearne nelinearnosti je mala greška u namotajima dijelila napona [97], koja može unijeti grešku u ekstrapolaciju očitavanja na  $X_t(I=0\text{mA})$ . Iz tog razloga je potrebno provesti suplementarnu analizu samozagrijavanja sa više struja ( $n>3$ ), izračunati polinom ovisnosti samozagrijanja o struji, izvršiti ekstrapolaciju na temelju polinoma i usporediti rezultate dobivene primjenom polinom sa jednostavnom ekstrapolacijom koja koristi dvije struje.

Za procjenu pogreška ekstrapolacije uslijed struja uzbude može se analizom formule (95) uočiti dvije stvari:

- pogreška ekstrapolacije proporcionalna je ispravku zbog samozagrijanja (izraz u kvadratnoj zagradi),
- u ekstrapolaciji nema pogreške ako su relativne pogreške struje uzbude iste:

$$\frac{dl_1}{I_1} = \frac{dl_2}{I_2} \quad (96)$$

Relativna nesigurnost ispravka može se izraziti kao:

$$\frac{u_{C_{xt/4}}}{C_{xt/4}} \approx \frac{2\sqrt{2}I_2^2}{(I_2^2 - I_1^2)} \left(\frac{u_I}{I}\right) \quad (97)$$

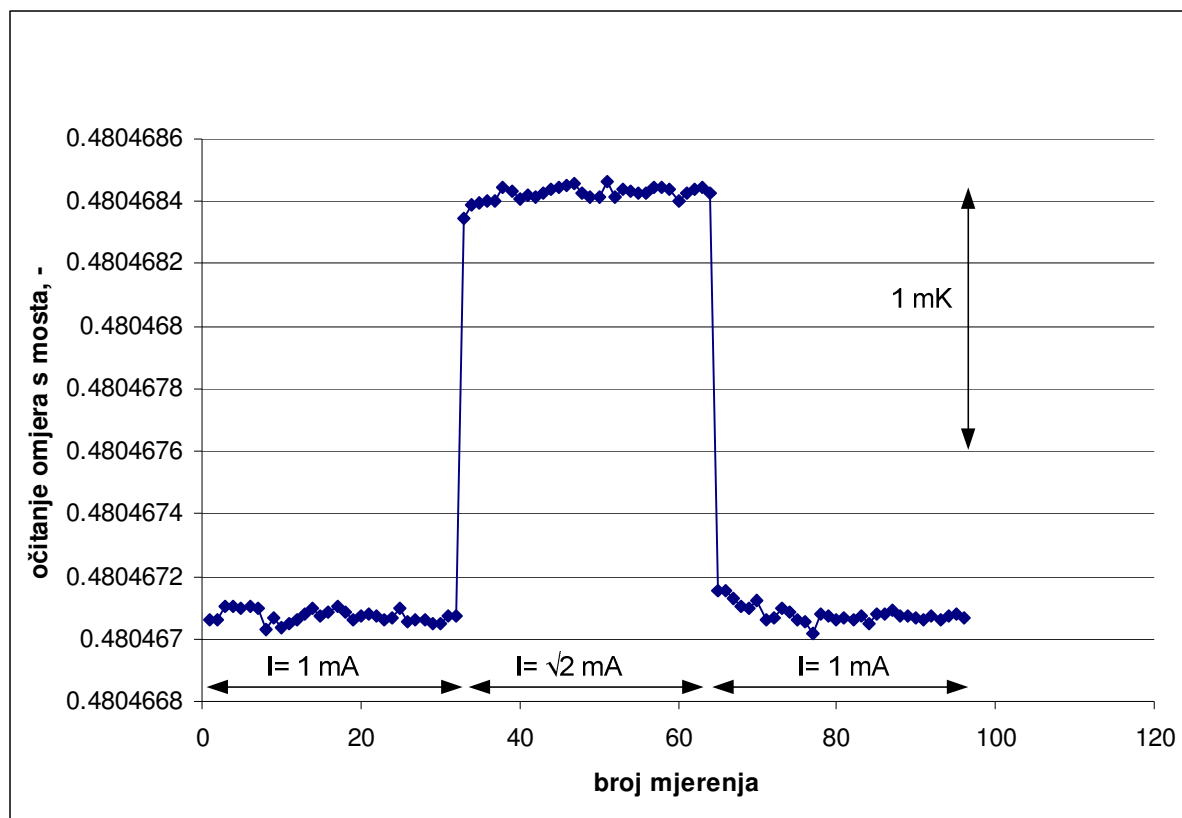
gdje je  $u_I$  nesigurnost struje.

Kod korištenja omjera struja  $I_2 = \sqrt{2}I_1$  koji se u pravilu koristi, i uz nesigurnost struje omjera struje od 1%, javlja se nesigurnost ispravka od 5,6% (što iznosi oko 80  $\mu$ K za termometar s ispravkom od prosječnih 1,4 mK).

Ispravak zbog samozagrijanja procjenjuje se uzastopnim očitanjima s otpornog mosta sa intervalom 30 s u sljedećoj sekvenci:

- 32 očitavanja sa strujom uzbude 1 mA,  $X_{it}$
- promjena struje na  $\sqrt{2}$  mA i pauza 3 minute zbog tranzijentnog povećanja otpora termometra,
- 32 očitavanja sa strujom uzbude  $\sqrt{2}$  mA,  $X_{it-\sqrt{2}mA}$
- promjena struje na 1 mA i pauza 3 minute zbog tranzijentnog pada otpora termometra
- 32 očitavanja sa strujom uzbude 1 mA,  $X_{it-2}$

Rezultati mjerenja prema navedenoj proceduri prikazuje Slika 57.



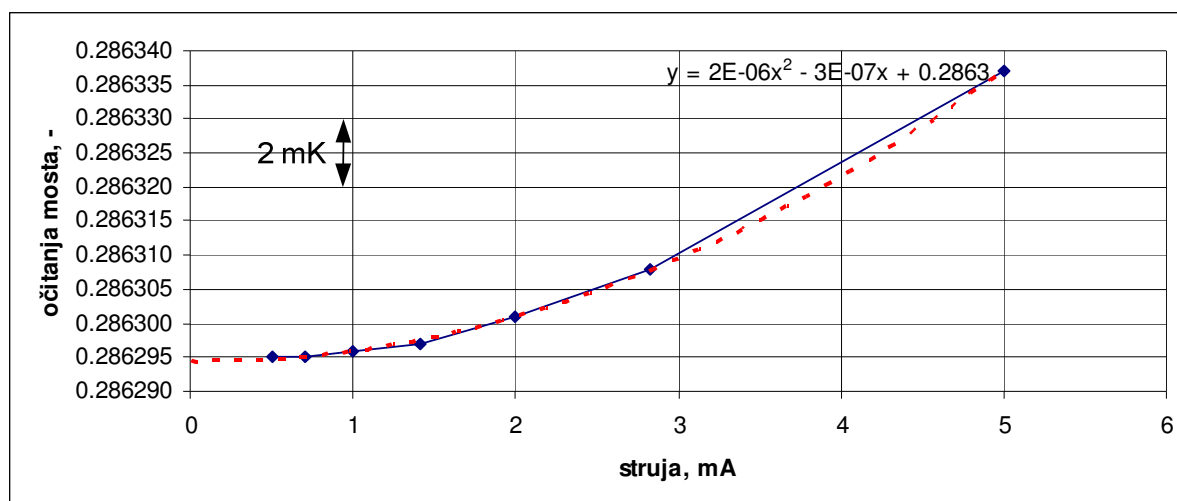
**Slika 57 Zapis mjerenja otpora termometra u fiksnoj točki za određivanje ispravka samozagrijavanja**

Na temelju rezultata mjerenja ispravak samozagrijavanja termometara računa se kao:

$$C_{xt/4} = -\left(\frac{1}{30} \sum_{i=1}^{30} X_{it\sqrt{2}mA} - \frac{1}{30} \sum_{i=1}^{30} X_{it2}\right) \quad (98)$$

Procjena mjerne nesigurnosti ispravka zbog samozagrijavanja termometra izvršeno je na dva načina sa dvije neovisne metode:

- Mjerenjem struje pomoću digitalnog multimetra s 8½ znamenki izmjereno je prosječno odstupanje omjera struja  $u(I_2/I_1)=0,16\%$ ,
- višestrukom usporedbom određivanja ispravka samozagrijavanja sa dvije struje (1 mA,  $\sqrt{2}$  mA, ) i sa 5 struja (0,5 mA,  $0,5\sqrt{2}$  mA, 1 mA,  $\sqrt{2}$  mA, 5 mA) za različite fiksne točke i različite termometre, [96] najveća izmjerena razlika je 70  $\mu K$ , Slika 58.



Slika 58 Prikaz rezultata mjerenja samozagrijanja termometra sa 7 struja te ekstrapolacija na  $I=0$  mA

Na temelju rezultata mjerenja procijenjeno je da je standardna nesigurnost ispravka samozagrijanja  $C_{xt/4}$  izražena u temperaturi:

$$u_{C_{xt/4}} = 40 \mu K$$

Koeficijent osjetljivosti ispravka zbog samozagrijanja termometra računa se parcijalnom derivacijom

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{xt/4}} \approx \left( \frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}} \right)_{T_{90}} \quad (99)$$

Ispravak zbog samozagrijanja termometra u trojnoj točki vode  $C_{0.01/4}$  računa se analogno:

$$C_{x0.01/4} = -\left( \frac{1}{30} \sum_{i=1}^{30} X_{i0.01\sqrt{2}mA} - \frac{1}{30} \sum_{i=1}^{30} X_{i0.01-2} \right) \quad (100)$$

Standardna mjerna nesigurnost ispravka samozagrijanja termometra u trojnoj točki vode iznosi:

$$u_{C_{x0.01/4}} = 40 \mu K$$

Koeficijent osjetljivosti ispravka samozagrijavanja termometra u trojnoj točki vode iznosi:

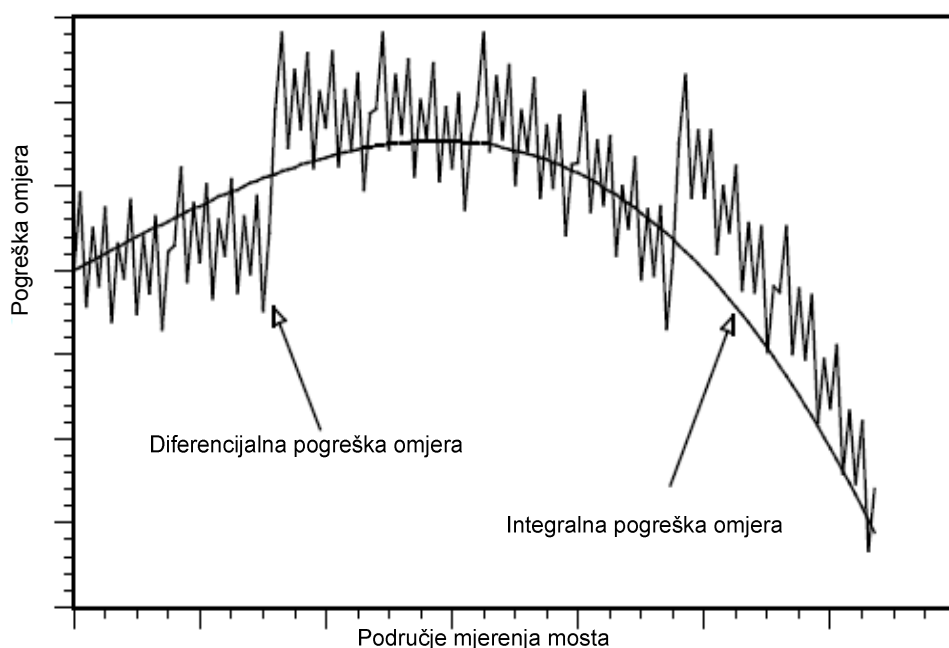
$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{x0.01/4}} \approx \frac{X_t}{X_{0.01^\circ C}} \left( \frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}} \right)_{0.01^\circ C} \quad (101)$$

#### 4.6.10 Ispravak zbog nesigurnosti i nelinearnosti mosta $C_{xt/5}$ , $C_{x0.01/5}$

Izvori pogreške mjerenja omjera dva otpora izmjeničnim otpornim mostom uključuju šum, integralnu nelinearnost (nelinearnost u većem području), diferencijalnu nelinearnost (nelinearnost u uskom području). Rezolucija mosta određena je toplinskim (bijelim) šumom generiranim na svim otporima i pojačalima i greškom AD pretvorbe.

Šum se može procijeniti iz standardne devijacije mjerenja etalonskih otpornika, a može se smanjiti ograničenjem pojasa signala ili usrednjenjem vrijednosti. Drugi i najveći izvor šuma predstavljaju elektromagnetska zračenja i smetnje iz napajanje termometrijskih kupki i peći. Tijekom provođenja mjerenja, srednja razina šuma izražena kroz temperaturu iznosila je  $\approx 30\mu K$ .

Integralne nelinearnosti imaju sporu promjenu preko šireg područja mjerenja. Izvor je u konačnim ulaznim i izlaznim impedancijama, te parazitskim kapacitivnostima i otporima sklopovlja mosta, [98]. Pogreška očitavanja se najčešće može ispraviti kvadratnom ili kubnom funkcijom,



**Slika 59** Prikaz integralne i diferencijalne pogreške otpornog mosta. Glatka linija predstavlja integralnu pogrešku, a pilasta je kombinacija integralne i diferencijalne pogreške, [98].

Diferencijale nelinearnosti su uzrokovane greškama u namotajima transformatora, te analogno digitalnim pretvorbom u mostu. Općenito su presložene za modeliranje i ispravak. poznato je da se s vremenom mogu povećavati zbog gubitka permeabilnosti jezgri transformatora te klizanja podešenosti AD konvertera, [98].

Otporni most korišten za realizaciju temperature ljestvice umjeren je u njemačkom institutu PTB pomoću u induktivnog mjerila napona KT-12 [99] sa nesigurnošću 0,15 ppm,  $k=2$ ).

Rezultati umjeravanja su takvi da nije pronađena funkcija kojom bi se vršio ispravak integralnih nelinearnosti.

Tijekom provođenja mjerenja most je u dva navrata ispitan sa uređajem RBC-100, [97], [100]. Uređaj se sastoji od četiri stabilizirana otpornika spojena četvorožično, koji



se mogu spojiti unutar uređaja u ukupno 35 kombinacija serijskih, paralelnih i kombiniranih spojeva. Zamjenom priključaka etalonskog otpornika i RBC-100 na otpornički most može se postići još toliko kombinacija.

Iz rezultata mjerenja mogu se izračunati reziduali recipročnih spojeva RBC-100 i etalonskog otpornika, te se može procijeniti nelinearnost, [101]

Mjerenjem je utvrđeno da je most unutar specifikacija koje je naveo proizvođač.

Standardna nesigurnost ispravka zbog nesigurnosti mosta izražena u ppm (parts per milion) računa se iz podataka iz umjernice:

$$u_{C_{xt/5}} = 0,075 \text{ ppm}$$

Koeficijent osjetljivosti za ispravak zbog nesigurnosti mosta računa se kao:

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{xt/5}} \approx \frac{10^{-6}}{X_{0,01^\circ\text{C}}} \quad (102)$$

Analogno se računa i nesigurnost zbog nesigurnosti mosta prilikom mjerenja u trojnoj točki vode:

$$u_{C_{x0,01/5}} = 0,075 \text{ ppm}$$

Koeficijent osjetljivosti dan je izrazom:

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{xt/5}} \approx \frac{X_t}{X_{0,01^\circ\text{C}}} \frac{10^{-6}}{X_{0,01^\circ\text{C}}} \quad (103)$$

#### 4.6.11 Ispravak zbog elektromagnetnih smetnji i efekta izmjenične struje $C_{xt/5}$ , $C_{x0,01/6}$

Tijekom provođenja mjerenja izvršen je veći broj ispitivanja za procjenu ispravka uslijed elektromagnetskih smetnji.

Uz šum, koji je redovno prisutan u mostu javljaju se parazitske smetnje generirane u priključnim kablovima za etalonske otpornike i termometre. Izvršene su razni postupci za smanjivanje njihovog utjecaja koji uključuju:

- oklapanje i uzemljivanje vodiča i spojeva
- oklapanje elektromotora neophodnih za provedbu mjerenja (u kupkama, pećima)
- spajanje otpornog mosta preko neprekidnog napajanja da se izbjegne vršne vrijednosti u naponu električne energije
- isključivanje svih neophodnih trošila tijekom mjerenja
- laboratorij je preseljen u dio zgrade u kojem su postavljene nove instalacije
- u laboratoriju je provedena instalacije električne mreže na koju se priključuje samo otporni mostovi i multimetri, te računala za akviziciju signala

Tijekom ispitivanja ista mjerenja vršena su varirajući parametre koje utječu na pojavu elektromagnetskih smetnji. Najčešće parametri su:

- korištenje različitih vodiča za spajanje termometra i etalonskog otpornika

- korištenje različitih duljina vodiča i načina priključivanja na otporne mostove
- provođenje vodiča različitim putanjama do priključnih mjesta
- selektivno isključivanje grijača i elektromotora u pećima i kupkama radi procjene njihovog efekta
- provođenje mjerenja u različitim dobima dana radi procjene okolišnjeg EM zračenja

Na temelju provedenih ispitivanja određeni su granice pogreške zbog elektromagnetskih smetnji koje se mogu javiti prilikom mjerenja.

Etalonski otpornici se u pravilu umjeravaju istosmjernom strujom, dok je korišteni otporni most izmjenični te je potrebno procijeniti efekt izmjenične struje. Za frekvencije ispod 100 Hz, glavni uzrok razlike u mjerenju istosmjernom i izmjeničnom strujom je interakcija termoelektričnog efekta i struje pobude, koji se javlja samo kod istosmjernog mjerenja, [98].

Efekt je smanjen već odabirom pogodnih etalonskih otpornika. Korišteni su otpornici proizvođača Tinsley, tip 5685A, za koje je poznato da imaju mali efekt promjene otpora zbog izmjenične struje, [102]. Prema navodima proizvođača utjecaj frekvencije je manji od 1 ppm do frekvencije od 1592 Hz, te prema [98] efekt takvih otpornika u termometrijskoj primjeni je daleko ispod 0,1 ppm.

Za procjenu nesigurnosti zbog mjerenja izmjeničnom strujom izvršena su promjenom frekvencije rada mosta. Razlika između rezultata dobivenih mjerenjem sa frekvencijom 25 Hz i 75 Hz uzeta je kao najveća pogreška mjerenja zbog efekta izmjenične struje.

Na temelju rezultata ispitivanja standardna nesigurnost ispravka zbog elektromagnetskih smetnji i utjecaja izmjenične struje procijenjena je na:

$$u_{C_{xt/6}} \approx 30 \mu K$$

Koeficijent osjetljivosti računa se kao

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{xt/6}} \approx \left( \frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}} \right)_{T_{90}} \quad (104)$$

Na temelju rezultata ispitivanja standardna nesigurnost ispravka zbog elektromagnetskih smetnji i utjecaja izmjenične struje pri mjerenju u trojnoj točki vode procijenjena je na:

$$u_{C_{x0.01/6}} \approx 30 \mu K$$

Koeficijent osjetljivosti računa se kao:

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{x0.01/6}} \approx \frac{X_t}{X_{0.01^\circ C}} \left( \frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}} \right)_{0.01^\circ C} \quad (105)$$

#### 4.6.12 Ispravak zbog tlaka para ili argona prilikom realizacije fazne fronte u fiksnoj točki, $C_{xt/7}$

Pri fizičkim realizacijama trojnih točaka tlak pare iznad krute i tekuće faze pri realizaciji određen je vrstom materijala, Slika 7. Za fiksne točke koje se realiziraju kao tališta i krutišta, tlak inertnog plina iznad fazne promjene definicijom ITS-90 [25] određena je na:

$$p_0 = 101325 \text{ Pa} \quad (106)$$

Ako se mjerenje izvodi pri nekom drugom tlaku,  $p_{izm}$ , potrebno je izvršiti ispravak temperature

$$C_{xt/7} = \frac{dT_{90}}{dp} (p_{izm} - p_0) \quad (107)$$

uz koeficijent ovisnosti temperature fazne promjene o tlaku  $\frac{dT_{90}}{dp}$ , koji ovisi o materijalu fiksne točke, :

**Tabela 25 Koeficijent ovisnosti temperature fazne promjene o tlaku [25]**

Fiksna točka	$\frac{\partial T_{90}}{\partial p}$ , mK/bar
TT Hg	5.4
TT H <sub>2</sub> O	-7.5
T Ga	-2
K Sn	4.9
K Zn	3.3
K Al	4.3

Prilikom mjerenja realizacije temperaturne ljestvice koja je predmet ove disertacije, korištene su otvorene i zatvorene fiksne točke.

##### Zatvorene fiksne točke

Ispravak korekcije tlaka za zatvorene zasniva se na korištenju podataka od proizvođača.

Nesigurnost ispravka  $u_{C_{xt/7}}$  temperature fazne promjene  $T_{90}$  za zatvorene fiksne točke može se približno procijeniti prema formuli, [98]:

$$\frac{u_{C_{xt/7}}}{p_0} \approx 0,025 \left( \frac{T_{90}}{T_{ok}} - 1 \right) \quad (108)$$

gdje je  $T_{ok}$  temperatura okoliša. Nesigurnost se kreće u granicama od 1% kod galija do 6% kod aluminija.

Za trojne točke može se provesti test hidrauličkog udara uz rizik pucanja zaštitne ovojnice.

### Otvorene fiksne točke

Za otvorene fiksne točke iznos ispravka određen je pretlakom u fiksnoj točki koji iznosi 30 mbar, i tlakom okoliša pa veličina ispravak izražena u temperaturi se kreće do vrijednosti 0,15 mK.

Nesigurnost procjene ispravka izražena u temperaturi kod otvorenih fiksnih točaka ovisi o nesigurnosti mjerenja tlaka,  $u_p$ , prema [98]:

$$u^2_{C_{xt/7}} = \left( \frac{dT_{90}}{dp} \right)^2 \cdot u_p^2 \quad (109)$$

Nesigurnost koeficijenta ovisnosti promjene temperature o tlaku je zanemariva. Mjerilo apsolutnog tlaka Vacuubrand DVR 2 koje je korišteno za mjerenja tlaka umjereno je u laboratoriju PTB uz ukupnu nesigurnost umjeravanja od  $u_p=2$  mbar ( $k=2$ ).

Koeficijent osjetljivosti računa se prema izrazu:

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{xt/7}} \approx \left( \frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}} \right)_{T_{90}} \quad (110)$$

#### 4.6.13 Ispravak zbog pada izolacije termometra uslijed kondenzacije $C_{xt/7}$

Ispravak zbog pada izolacije termometra odnosi na vlagu u plinu kojim je punjena zaštitna cijev termometra. Pad izolacije na visokim temperaturama nije detaljno analiziran jer postaje značajan tek iznad 700°C [103], [104], što je iznad temperaturnog područja koje je predmet ove disertacije.

Pad izolacije termometra uzrokuje smanjenje otpora termometra, pa se najtočnijim uzima najviša vrijednost.

U literaturi je zabilježeno da se do pada izolacije termometra uslijed kondenzacije vlage dolazi nakon upotrebe termometra kroz duže vrijeme na temperaturama iznad 450°C [104], pri tome taj efekt može biti i do 1 mK, [105]. Uzrok pojave vlage je u izlučivanju vode iz tinjca na visokim temperaturama, što se dešava i kod kvarca, ali u manjoj mjeri. Efekt je najviše izražen na temperaturi oko trojne točke vode 0,01°C, dok na temperaturi trojne točke žive iščezava, kao i na višim temperaturama.

Mjerenju ispravka zbog pada izolacije pristupa se ako se uoči dugo vrijeme stabilizacije u trojnoj točki vode (>15 minuta). Mjerenje se izvodi tako da se u gornjem dijelu termometra što dalje od osjetnika izazove kondenzacija vlage, stavljanjem omotača napunjenog ledom ili suhim ledom.

Ukoliko se detektira razlika  $\Delta T_{kond}$  u očitavanju nakon izazivanja kondenzacije, nesigurnost se računa iz razlike temperature:

$$u_{C_{X0,01/7}} = \frac{\Delta T_{kond}}{\sqrt{3}} \quad (111)$$

Koeficijent osjetljivosti računa se prema izrazu:

$$\frac{\delta W(T_{90})}{\delta C_{x0.01/7}} \approx \frac{X_t}{X_{0.01^\circ\text{C}}} \left( \frac{\partial W_r(T_{90})}{\partial T_{90}} \right)_{0.01^\circ\text{C}} \quad (112)$$

#### 4.6.14 Procjena nesigurnosti definicije temperaturne ljestvice zbog korištenja različitih devijacijskih funkcija, *nejednoznačnost tip 1*, $u_{\text{int}/1}$

Temperatura u nekoj može biti definirana na temelju više eksperimentalnih realizacija podpodručja definicije ITS-90. Na primjer, svaki termometar kojim se želi definirati Temperaturna ljestvica ITS-90 u području vrelišta vode ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ) može biti prema definiciji ITS-90 umjeren u sljedećim podpodručjima:

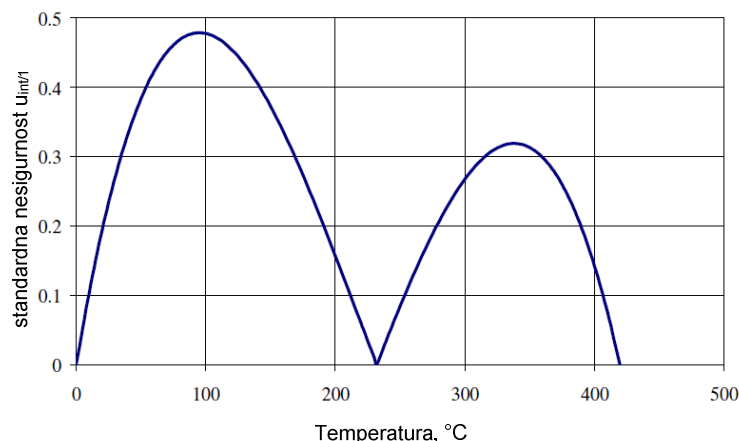
- $0,01^\circ\text{C}$  do  $156^\circ\text{C}$
- $0,01^\circ\text{C}$  do  $231^\circ\text{C}$
- $0,01^\circ\text{C}$  do  $419^\circ\text{C}$
- $0,01^\circ\text{C}$  do  $660^\circ\text{C}$

Ovisno o primijenjenom području i upotrijebljenim temperaturnim fiksnim točkama, definicija vrijednosti Temperaturne ljestvice ITS-90 za isti termometar ovisit će o koeficijentima devijacijske funkcije koji se računaju iz odstupanja stvarne vrijednosti  $W(T_{90})$  od referentne funkcije  $W_r(T_{90})$  u fiksnim točkama.

Određivanje odstupanja uslijed korištenja različitih podpodručja ostvareno je u nekoliko navrata umjeravanjem većeg broja termometara, te analiziranjem reziduala na istim temperaturama.

Ispitivanjem 65 etalonskih platinskih termometara [106] utvrđeno je odstupanje do  $\pm 0,5$  mK u interpolaciji temperature uslijed korištenja različitih devijacijskih funkcija za isti termometar u području do  $420^\circ\text{C}$ . Sličan rezultat prezentiran je nakon ispitivanja 50 etalonskih platinskih termometara, [107].

Iznad temperature od  $420^\circ\text{C}$  do  $660^\circ\text{C}$  i  $971^\circ\text{C}$  za definiciju temperaturne ljestvice koristi se ista devijacijska funkcija pa nema pojave višeznačnosti definicije ITS-90. Standardna nesigurnost zbog višeznačnosti tipa 1 izraženija je u područjima između fiksnih točaka i logično u definicijskim točkama pada na nulu, Slika 60.



**Slika 60** Standardna nesigurnost zbog nejednoznačnosti tip 1 u području od  $0,01^\circ\text{C}$  do  $420^\circ\text{C}$ , prema [107].

Uvođenje dodatnog polinoma za aproksimaciju nesigurnosti definicije temperaturene ljestvice pokazalo se nepraktično, te je nesigurnost  $u_{\text{int}/1}$  procijenjena linearnom u cijelom području.

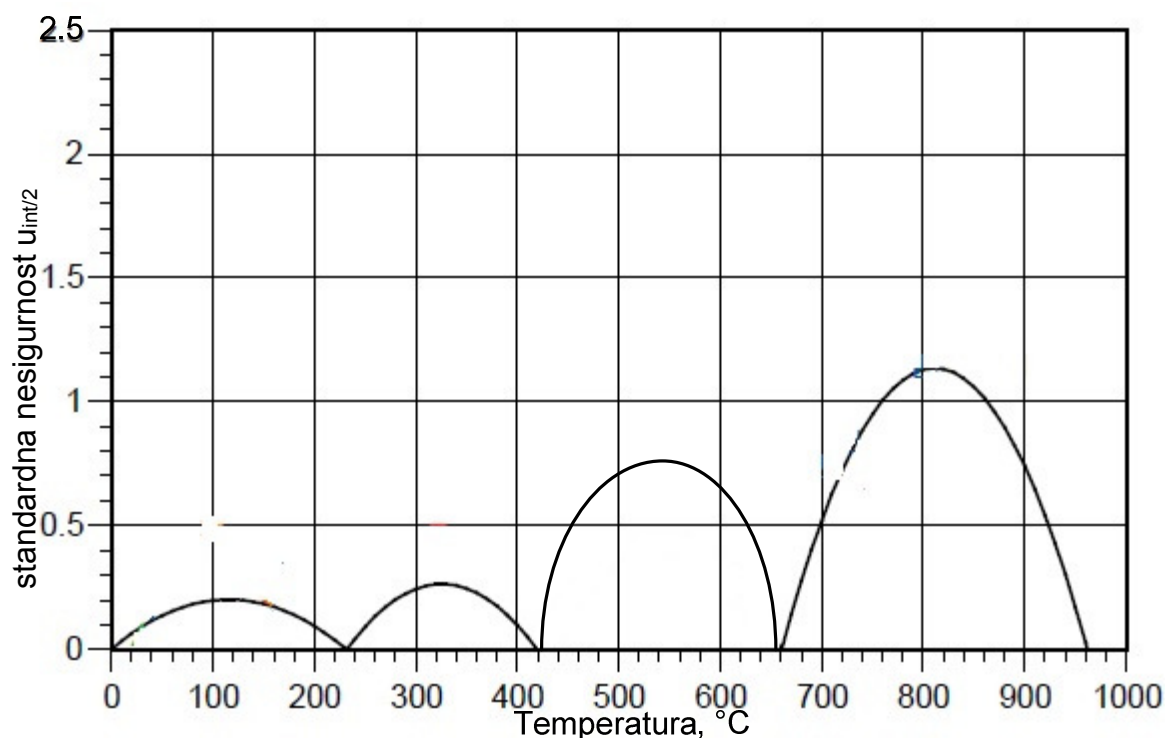
Uz pretpostavku simetrične kvadratne razdiobe te iz granične pogreške od  $\pm 0,5 \text{ mK}$ , može se standardna nesigurnost zbog nejednoznačnosti tip 1 procijenjena je na:

$$u_{\text{int}/1} = \frac{0,5 \text{ mK}}{\sqrt{3}} \approx 0,3 \text{ mK} \quad (113)$$

u području od  $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $420 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.6.15 Procjena nesigurnosti definicije temperaturene ljestvice zbog korištenja različitih interpolacijskih termometara, *nejednoznačnost tip 2*, $u_{\text{int}/2}$

Pri korištenju različitih termometara umjerenih u istim definicijskim fiksnim točkama za interpolaciju temperaturene ljestvice između fiksnih točaka uočena su mjerenjima značajna odstupanja. Uzrok tim odstupanjima je u fizikalnim značajkama osjetnika termometra te predstavljaju dodanu nesigurnost u definiciji ljestvice. Slično kao i za *nejednoznačnost tip 1*, takva dodatna nesigurnost definicije Temperaturene ljestvice, nazvana *nejednoznačnost tip 3* ima veću vrijednost između fiksnih točaka, dok u fiksnim točkama pada na nulu, Slika 61 .



Slika 61 Standardna nesigurnost zbog nejednoznačnosti tip 3 u području od  $0,01 \text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $971 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , prema [98]

Na temelju rezultata mjerenja izračunat je iznos standardne nesigurnost interpolacije temperature zbog utjecaja termometra kreće se od 0,2 mK u području od -40 °C do 29 °C, [108], [109], preko 0,75 mK području od 420 °C do 660 °C, [110], [111] do 1,2 mK u području od 660 °C do 971 °C, [112].

Da bi se izbjegao dodatni polinom u procjeni nesigurnosti realizacije temperature ljestvice, standardna nesigurnost  $u_{\text{int}/2}$  linearno je procijenjena prema [111] te iznosi:

- u temperaturnom području od -40 °C do 30 °C:

$$u_{\text{int}/2} = 0,2 \text{ mK} \quad (114)$$

- temperaturnom području od 30 °C do 660 °C:

$$u_{\text{int}/2} = 0,6 \text{ mK} \quad (115)$$





## 5 Rezultati mjerenja eksperimentalnog ostvarenja temperaturne ljestvice u području od -38,8344 °C do 660,323 °C

Cilj ovog poglavlja je predstavljanje rezultata eksperimentalne realizacije Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90 u području od -38,8344 °C do 660,323 °C provedene u LPM-u.

Kako je navedeno definicijom ITS-90, poglavlje 2.3.5, eksperimentalna realizacija temperaturne ljestvice u nekom temperaturnom području uključuje:

1. fizičku realizaciju fazne promjene pojedinačnih definicijskih fiksnih točaka
2. mjerenje funkcije  $W(T_{90})$  odgovarajućeg platinskog otporničkog termometra u fiksnim točkama te određivanje nesigurnosti mjerenja
3. određivanje polinoma za interpolacija unutar realiziranog temperaturnog područja za termometar
4. određivanje nesigurnosti interpolacije unutar područja

Predmetno temperaturno područje sastoji se od četiri preklapajuća podpodručja u kojima je moguće neovisno ostvariti temperaturnu ljestvicu, Tabela 26.

**Tabela 26 Temperaturna podpodručja ITS-90 realizirana u LPM-u i potrebne definicijske fiksne točke**

Temperaturno područje, °C	Podpodručje definicije ITS-90	Potrebne definicijske temperaturne fiksne točke za umjeravanje
-38,8344 do 29,7646	5	Trojna točka žive Trojna točka vode Talište galija
0,01 to 29,7646	11	Trojna točka vode Talište galija
0,01 to 419,527	8	Trojna točka vode Krutište kositra Krutište cinka
0,01 to 660,323	7	Trojna točka vode Krutište kositra Krutište cinka Krutište aluminija

Za potrebe prikaza rezultata mjerenja, odabrana je realizaciju u cijelom području koja uključuje sva podpodručja.

Definicija temperaturne ljestvice između fiksnih točaka ostvarena je etalonskim platinskim otporničkim termometrom HartScientific tip 5681, serijski broj 1591.

Korištene su otvorene i zatvorene fiksne točke navedene u poglavlju 4.3.1.

Eksperimentalna procedura korištena za fizičku realizaciju faznih promjena u fiksnim točkama koncizno je izložena u poglavlju 4.4

Matematički model mjerenja razvijen za potrebu ostvarenja Međunarodne temperature ljestvice ITS-90 u fiksnim točkama predstavljen je u poglavlju 4.5, a metodologija procjene ulaznih veličina matematičkog modela u poglavlju 4.6. U istom poglavlju je prezentirana i metodologija procjene mjerne nesigurnosti ulaznih veličina, te koeficijenti osjetljivosti.

Prednost je radi preglednosti rezultata dana grafičkom prikazu izmjerenih veličina umjesto tabličnog.

Prvo su izdvojeno tablično prikazane samo važnije ulazne veličine te vrijednost funkcije  $W(T_{90})$  sa pripadajućim nesigurnostima, a zatim je zbirno prikazan budžet nesigurnosti za svaku vrijednost  $W(T_{90})$ .

Određeni su koeficijenti devijacijske funkcije za interpolaciju unutar svakog od četiri područja te procijenjene nesigurnost definicije Međunarodne temperature ljestvice ITS-90 ostvarene Primarnom metodom.

Na kraju poglavlja predstavljen je popis međunarodnih usporedbi kojima je ostvarena punovrijednost realizacije Međunarodne temperature ljestvice, te diskutirani rezultati.

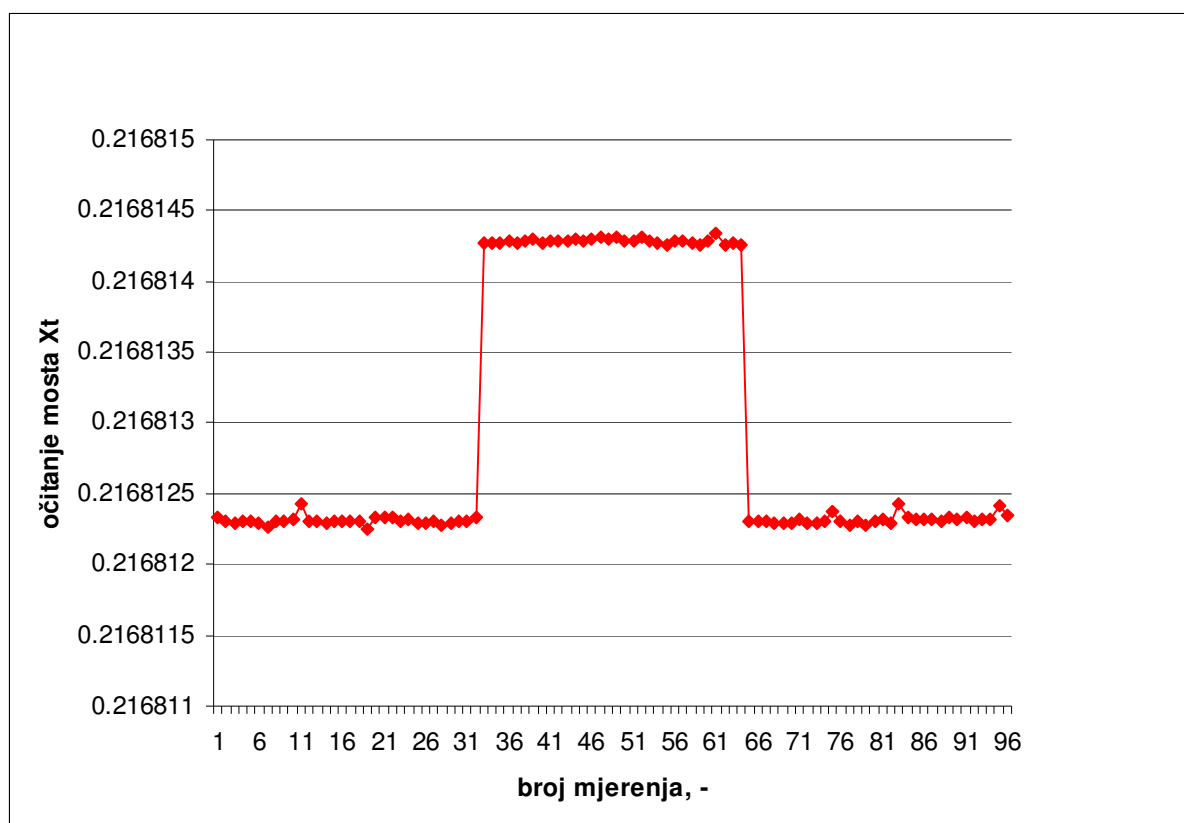
## **5.1 Rezultati mjerenja funkcije $W(T_{90})$ pri eksperimentalnoj realizaciji trojne točke žive, $T_{90}=234,3156$ K**

Eksperimentalnu realizaciju fazne fronte trojne točke žive izvršena je u trojnoj točki žive model model „Slim Hg“. Dimenzije i nominalna čistoća prikazane su tablično, Tabela 14. Sukladno iznesenom matematičkom modelu, poglavlje 4.5.1, mjerenje otpora termometra izvršeno je prvo u trojnoj točki žive, a zatim u trojnoj točki vode.

### **Mjerenja otpora termometra u fiksnoj točki**

Određivanje omjera otpora termometra u trojnoj točki žive i otpora etalonskog otpornika  $X_t$ , prikazni su grafički, Slika 62.

Radi procjene učinka ispravka samozagrijanja termometra izvršeno je 32 očitavanja vrijednosti s mosta sa strujama 1 mA,  $\sqrt{2}$  mA i 1 mA.



Slika 62 Grafički prikaz očitavanja s mosta za vrijeme mjerenja: Trojna točka žive

Nakon testiranja rezultata na stršeće vrijednosti Grubsovom metodom, izračunata je srednja vrijednost omjera  $X_t$  prema (72) uz struju 1 mA (iz prvih 30 očitavanja, Slika 62) te standardna nesigurnost mjerenja  $u_{X_t}$  prema (74):

$X_t$	$u_{X_t}$
0,216812307	0,000000029

Visina hidrostatskog stupca iznad temperaturnog središta termometra ( $h_{liqX} - h_{SPRT}$ ) procijenjena je na  $10 \pm 1$  cm, te je vrijednost ispravka  $C_{Xt/2}$  izračunata prema (85) i izražena u temperaturi sa pripadajućom standardnom nesigurnošću  $u_{C_{Xt/2}}$ :

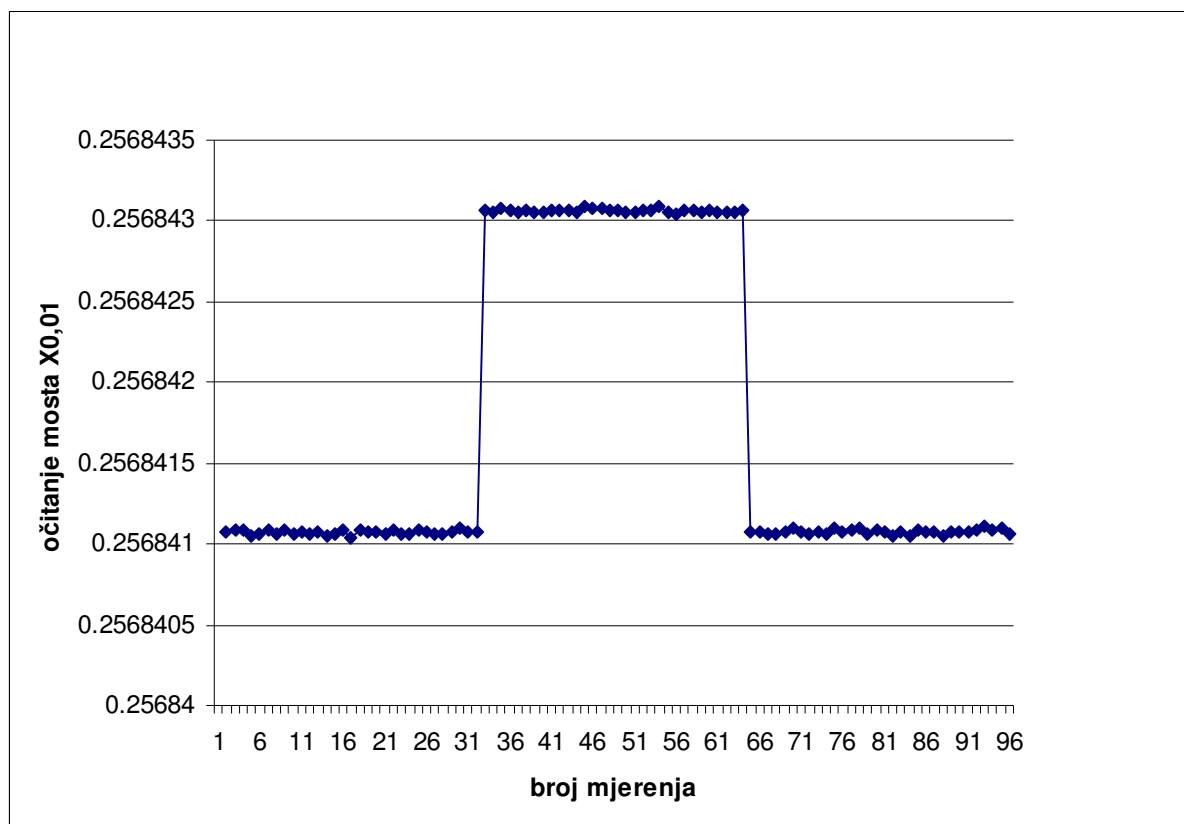
$C_{Xt/2}$ , mK	$u_{C_{Xt/2}}$ , mK
-0,71	0,035

Ispravak samozagrijanja  $C_{Xt/4}$  izračunat je prema (98) i sa pripadajućom standardnom nesigurnošću izražen u temperaturi iznosi:

$C_{Xt/4}$ , mK	$u_{C_{Xt/4}}$ , mK
-1,896	0,04

**Mjerenja otpora termometra u trojnoj točki vode:**

Rezultati mjerenja omjera otpora termometra u trojnoj točki vode i otpora etalonskog otpornika  $X_{0,01}^{\circ\text{C}}$ , prikazani su grafički, Slika 63. Radi procjene učinka samozagrijanja termometra i ovdje je izvršeno je 32 očitavanja vrijednosti s mosta sa strujama 1 mA,  $\sqrt{2}$  mA i 1 mA.



**Slika 63 Grafički prikaz mjerenja u trojnoj točki vode nakon mjerenja u trojnoj točki žive**

Nakon testiranja rezultata na stršeće vrijednosti Grubsovom metodom, izračunata je srednja vrijednost omjera  $X_{0,01}^{\circ\text{C}}$  prema (73) uz struju 1 mA (prva 32 očitavanja, Slika 63) te standardna nesigurnost  $u_{X_{0,01}^{\circ\text{C}}}$  prema (75):

$X_{0,01}^{\circ\text{C}}$	$u_{X_{0,01}^{\circ\text{C}}}$
0,256841073	0,000000029

Visina hidrostatskog stupca iznad temperaturnog središta termometra ( $h_{\text{liqX}} - h_{\text{SPRT}}$ ) procijenjena je na  $25 \pm 0,5$  cm, pa vrijednost ispravka  $C_{X_{0,01/2}}$  prema (86) sa pripadajućom standardnom nesigurnošću  $u_{C_{X_{0,01/2}}}$  iznosi:

$C_{X_{0,01/2}}$ , mK	$u_{C_{X_{0,01/2}}}$ , mK
-0,183	0,0355

Ispravak samozagrijanja  $C_{X_{0,01/4}}$  izračunat je prema (100) i sa pripadajućom standardnom nesigurnošću izražen u temperaturi iznosi:

$C_{X_{0,01/4}}$ , mK	$u_{C_{X_{0,01/4}}}$ , mK
-1,896	0,04

Ostali ispravci sa pripadajućim nesigurnostima analizirani su u poglavlju 4.6 i ako se poštuje eksperimentalna procedura elaborirana u poglavlju 4.4 ne određuju se za svako pojedinačno mjerenje.

Numeričke vrijednosti ispravaka i standardne nesigurnosti tablično su prikazane u ukupnom budžetu nesigurnosti eksperimentalne realizacije ITS-90 u trojnoj točki žive, Tabela 28

Nakon uključivanja svih ispravaka prema matematičkom modelu, izračunata je srednja vrijednost 3 nezavisna mjerenja funkcije  $W(T_{90})$  u trojnoj točki žive sa pripadajućom proširenom nesigurnošću prikazana je tablično:

**Tabela 27 Vrijednost funkcije  $W(T_{90})$  za termometar u trojnoj točki žive,  $T_{90}=234,3156$  K.**

$W(T_{90})$	Nesigurnost		
0,844144875	Složena nesigurnost, $k=1$	$U_{W(T_{90})}$	2,336E-06
	Proširena nesigurnost, $k=2$	$U_{W(T_{90})}$	4,675E-06
	Proširena nesigurnost, $k=2$ , mK		1,158

Stvarni broj stupnjeva slobode izračunat korištenjem Welch–Satterthwaiteove formule (42) iznosi:  $v_{\text{eff}}=484$ .

**Tabela 28 Nesigurnost realizacije ITS-90 u trojnoj točki žive,  $T_{90}=234,3156\text{ K}$** 

$Q_i$	Veličina			Standardna nesigurnost		Razdioba	Koeficijent osjetljivosti		Doprinos
	Opis	Vrijednost	Jedinica	Vrijednost	Jedinica		Vrijednost	Jedinica	
$X_t$	Očitavanje s mosta	0.216812307	—	2.87531E-08	—	normalna 1s	3.893458268	—	1.11949E-07
$C_{x/1}$	Ispravak/Nečistoće	0	mK	0	mK		4.037E-06	1/K	0
	Ispravak/Kalibracija, uspo	0	mK	0.3	mK	normalna 2s	4.037E-06	1/K	1.2111E-06
$C_{x/2}$	Ispravak/Hidrostat. stup	-0.71	mK	0.0355	mK	pravokutna	4.037E-06	1/K	1.43314E-07
$C_{x/3}$	Ispravak/Topl.tokovi	0	mK	0.45	mK	pravokutna	4.037E-06	1/K	1.81665E-06
$C_{x/4}$	Ispravak/Samozagrijanje	-1.896	mK	0.04	mK	pravokutna	4.037E-06	1/K	1.6148E-07
$C_{x/5}$	Ispravak/Most	0	—	0.075	ppm	normalna 2s	3.89346E-06	—	2.92009E-07
$C_{x/6}$	Ispravak/AC, smetnje	0	mK	0.03	mK	pravokutna	4.037E-06	—	1.2111E-07
$C_{x/7}$	Ispravak/Tlak argona	0	mbar	5	mbar	pravokutna	2.17998E-08	1/mbar	1.08999E-07
$X_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}$	Očitavanje s mosta	0.256841073	—	2.65154E-09	—	normalna 1s	3.286661516	—	8.71472E-09
	Ponovljivost temperature	0	mK	0.03	mK	pravokutna	3.36732E-06	1/K	1.0102E-07
	Ponovljivost termometra	0	mK	0.057	mK	pravokutna	3.36732E-06	1/K	1.91937E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/1$	Ispravak/Nečistoće, izotopi	—	mK	0	mK	pravokutna	3.36732E-06	1/K	0
	Ispravak/Kalibracija, uspo	-0.009	mK	0.03	mK	normalna 2s	3.36732E-06	1/K	1.0102E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/2$	Ispravak/hidrostat. stup	0.183	mK	-0.0146	mK	pravokutna	3.36732E-06	1/K	-4.91628E-08
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/3$	Ispravak/Topl.tokovi	0	mK	0.03	mK	pravokutna	3.36732E-06	1/K	1.0102E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/4$	Ispravak/Samozagrijanje	-1.939	mK	0.03	mK	pravokutna	3.36732E-06	1/K	1.0102E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/5$	Ispravak/Most	0	ppm	0.075	ppm	normalna 2s	3.28666E-06	—	2.465E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/6$	Ispravak/AC, smetnje	0	mK	0.03	mK	pravokutna	3.36732E-06	1/K	1.0102E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/7$	Ispravak/Pad izolacije	0	mK	0.03	mK	pravokutna	3.36732E-06	1/K	1.0102E-07
$D_{RS/1}$	Ispravak/Stab. Otpornika	0	—	1.00E-07	—	pravokutna	0.844149671	—	8.4415E-08
$D_{RS/2}$	Ispravak/Temp. Otpornik	0	—	1.00E-08	—	pravokutna	0.844149671	—	8.4415E-09
$S_{wt}$	Wt rasipanje	0	—	5.92017E-07	—	studentova T	1	1	5.92017E-07
<b>W</b>	<b>w1</b>	<b>0.844145095</b>	—	—	—		Složena nesigurnost		2.33601E-06
							<b>Faktor pokrivanja</b>		<b>2</b>
							<b>Proširena nesigurnost, k=2</b>		<b>4.67203E-06</b>

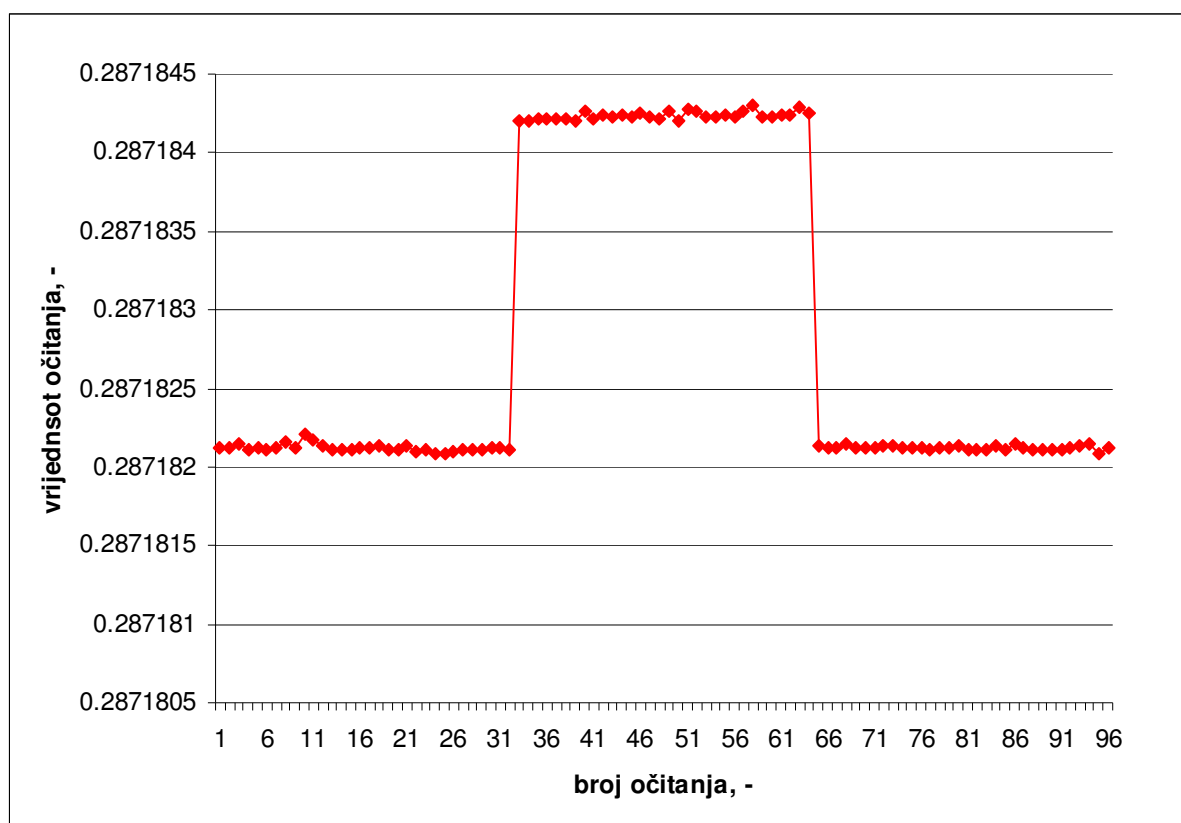
## 5.2 Rezultati mjerenja funkcije $W(T_{90})$ pri eksperimentalnoj realizaciji tališta galija, $T_{90}=302,9146$ K

Eksperimentalnu realizaciju fazne fronte tališta galija izvršena je u fiksnoj točki model ITL-17703. Dimenzije i nominalna čistoća prikazane su tablično, Tabela 14. Sukladno iznesenom matematičkom modelu, poglavlje 4.5.1, mjerenje otpora termometra izvršeno je prvo u talištu galija, a zatim u trojnoj točki vode.

### Mjerenja otpora termometra u fiksnoj točki

Određivanje omjera otpora termometra u talištu galija i otpora etalonskog otpornika  $X_t$ , prikazani su grafički, Slika 64.

Radi procjene učinka ispravka samozagrijanja termometra izvršeno je 32 očitavanja vrijednosti s mosta sa strujama 1 mA,  $\sqrt{2}$  mA i 1 mA.



Slika 64 Grafički prikaz očitavanja s mosta za vrijeme mjerenja : Talište galija

Nakon testiranja rezultata na stršeće vrijednosti Grubsovom metodom, izračunata je srednja vrijednost omjera  $X_t$  prema (72) uz struju 1 mA (iz prvih 30 očitavanja, Slika 64) te standardna nesigurnost mjerenja  $u_{X_t}$  prema (74):

$X_t$	$u_{X_t}$
0,287182122	2,63883E-08

Visina hidrostatskog stupca iznad temperaturnog središta termometra ( $h_{\text{liqX}} - h_{\text{SPRT}}$ ) procijenjena je na  $22 \pm 1$  cm, te je vrijednost ispravka  $C_{Xt/2}$  *izračunata* prema (85) i izražena u temperaturi sa pripadajućom standardnom nesigurnošću  $u_{C_{Xt/2}}$ :

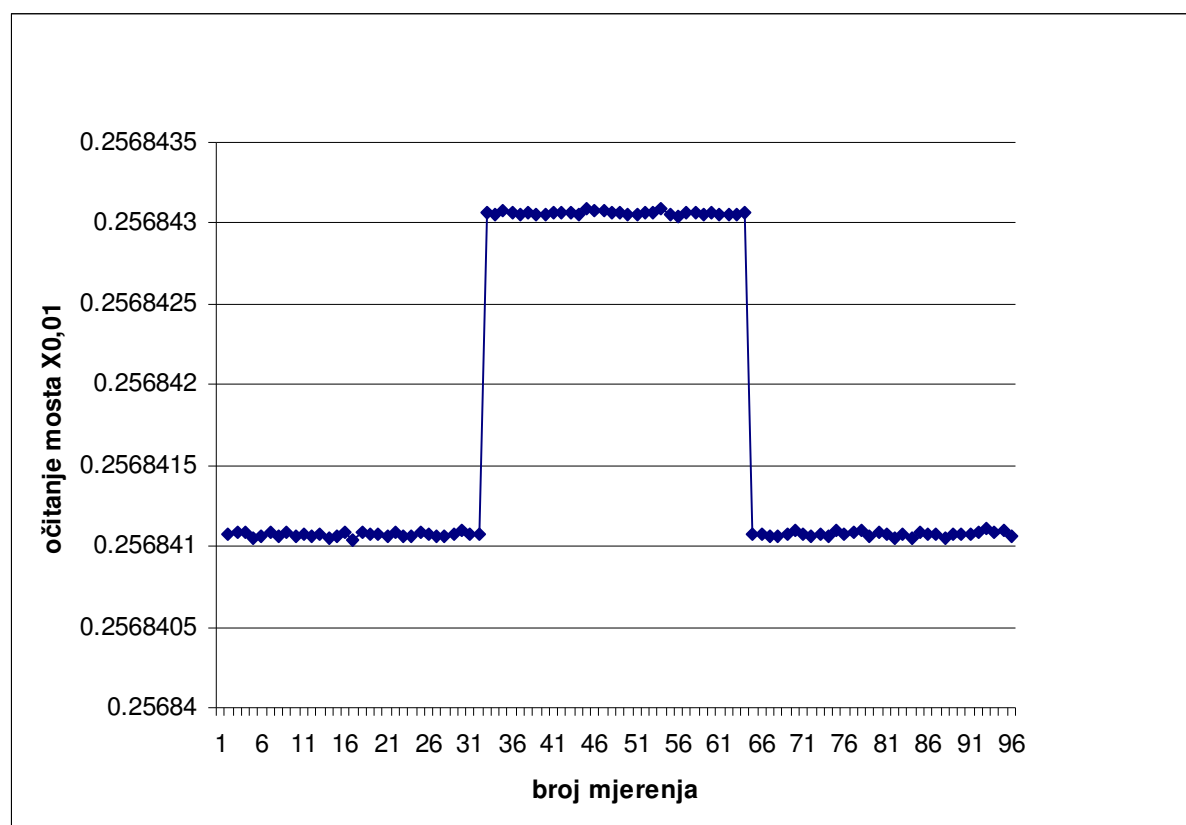
$C_{Xt/2}$ , mK	$u_{C_{Xt/2}}$ , mK
0,264	0,012

Ispravak samozagrijanja  $C_{Xt/4}$  izračunat je prema (98) i sa pripadajućom standardnom nesigurnošću izražen u temperaturi iznosi:

$C_{Xt/4}$ , mK	$u_{C_{Xt/4}}$ , mK
-2,083	0,04

### Mjerenja otpora termometra u trojnoj točki vode:

Rezultati mjerenja omjera otpora termometra u trojnoj točki vode i otpora etalonskog otpornika  $X_{0,01^\circ\text{C}}$ , prikazani su grafički, Slika 65. Radi procjene učinka samozagrijanja termometra i ovdje je izvršeno je 32 očitavanja vrijednosti s mosta sa strujama 1 mA,  $\sqrt{2}$  mA i 1 mA.



Slika 65 Grafički prikaz mjerenja u trojnoj točki vode nakon mjerenja u talištu galija

Nakon testiranja rezultata na stršeće vrijednosti Grubsovom metodom, izračunata je srednja vrijednost omjera  $X_{0,01^\circ\text{C}}$  prema (73) uz struju 1 mA (prva 32 očitavanja, Slika 65) te standardna nesigurnost  $u_{X_{0,01^\circ\text{C}}}$  prema (75):



$X_t$	$u_{X0,01^\circ\text{C}}$
0,256841073	3,56488E-08

Visina hidrostatskog stupca iznad temperaturnog središta termometra ( $h_{\text{liqX}} - h_{\text{SPRT}}$ ) procijenjena je na  $25 \pm 0,5$  cm, pa vrijednost ispravka  $C_{X0.01/2}$  prema (86) sa pripadajućom standardnom nesigurnošću  $u_{C_{X0.01/2}}$  iznosi:

$C_{Xt/2}$ , mK	$u_{C_{X0.01/2}}$ , mK
-0,71	0,0355

Ispravak samozagrijanja  $C_{X0.01/4}$  izračunat je prema (100) i sa pripadajućom standardnom nesigurnošću izražen u temperaturi iznosi:

$C_{X0.01/4}$ , mK	$u_{C_{X0.01/4}}$ , mK
-1,946	0,04

Ostali ispravci sa pripadajućim nesigurnostima analizirani su u poglavlju 4.6 i ako se poštuje eksperimentalna procedura elaborirana u poglavlju 4.4 ne određuju se za svako pojedinačno mjerenje. Numeričke vrijednosti ispravaka i standardne nesigurnosti tablično su prikazane u ukupnom budžetu nesigurnosti eksperimentalne realizacije ITS-90 u talištu galija, Tabela 30.

Nakon uključivanja svih ispravaka prema matematičkom modelu, izračunata je srednja vrijednost 3 nezavisna mjerenja funkcije  $W(T_{90})$  u trojnoj točki žive sa pripadajućom proširenom nesigurnošću prikazana je tablično:

**Tabela 29 Vrijednost  $W(T_{90})$  u talištu galija**

$W(T_{90})$	Nesigurnost		
1,118132627	Složena nesigurnost, k=1	$u_{W(T_{90})}$	1,46171E-06
	Proširena nesigurnost, k=2	$U_{W(T_{90})}$	2,92342E-06
	Proširena nesigurnost, k=2, mK		0,7397

Stvarni broj stupnjeva slobode izračunat korištenjem Welch–Satterthwaiteove formule (42) iznosi:  $v_{\text{eff}} = 120$ .

**Tabela 30 Nesigurnost realizacije ITS-90 u talištu galija,  $T_{90}=302,9146\text{ K}$** 

Veličina				Standardna nesigurnost		Razdioba	Koeficijent osjetljivosti		Doprinos
$Q_i$	Opis	Procjena		Vrijednost	Jedinica		Vrijednost	Jedinica	
		Vrijednost	Jedinica						
$X_i$	Očitavanje s mosta	0.287182122	—	2.63883E-08	—	normalna 1s	3.893458268	—	1.02742E-07
$C_{Xi/1}$	Ispravak/Nečistoće	0	mK	0	mK		3.952E-06	1/K	0
	Ispravak/Kalibracija, uspo	0	mK	0.3	mK	normalna 2s	3.952E-06	1/K	1.1856E-06
$C_{Xi/2}$	Ispravak/Hidrost. stupa	0.264	mK	-0.012	mK	pravokutna	3.952E-06	1/K	-4.74241E-08
$C_{Xi/3}$	Ispravak/Topl.tokovi	0	mK	0.03	mK	pravokutna	3.952E-06	1/K	1.1856E-07
	Ispravak/Samozagrijanje	-2.083	mK	0.03	mK	pravokutna	3.952E-06	1/K	1.1856E-07
$C_{Xi/5}$	Ispravak/Most	0	—	0.075	ppm	normalna 2s	3.89346E-06	—	2.92009E-07
$C_{Xi/6}$	Ispravak/AC, smetnje	0	mK	0.03	mK	pravokutna	3.952E-06	—	1.1856E-07
$C_{Xi/7}$	Ispravak/Tlak argona	0	mbar	5	mbar	pravokutna	-7.90401E-09	1/mbar	-3.952E-08
$X_{0,01\text{ }^{\circ}\text{C}}$	Očitavanje s mosta	0.256841073	—	1.4279E-08	—	normalna 1s	4.353398751	—	6.21622E-08
	Ponovljivost temperature	0	mK	0.03	mK	pravokutna	4.46023E-06	1/K	1.33807E-07
$C_{0,01\text{ }^{\circ}\text{C}/1}$	Ponovljivost termometra	0	mK	0.057	mK	pravokutna	4.46023E-06	1/K	2.54233E-07
	Ispravak/Nečistoće, izotopi		mK	0	mK	pravokutna	4.46023E-06	1/K	0
	Ispravak/Kalibracija, uspo	-0.009	mK	0.03	mK	normalna 2s	4.46023E-06	1/K	1.33807E-07
$C_{0,01\text{ }^{\circ}\text{C}/2}$	Ispravak/hidrost. stupac	0.183	mK	-0.0146	mK	pravokutna	4.46023E-06	1/K	-6.51194E-08
$C_{0,01\text{ }^{\circ}\text{C}/3}$	Ispravak/Topl.tokovi	0	mK	0.03	mK	pravokutna	4.46023E-06	1/K	1.33807E-07
$C_{0,01\text{ }^{\circ}\text{C}/4}$	Ispravak/Samozagrijanje	-1.939	mK	0.04	mK	pravokutna	4.46023E-06	1/K	1.78409E-07
$C_{0,01\text{ }^{\circ}\text{C}/5}$	Ispravak/Most	0	ppm	0.075	ppm	normalna 2s	4.3534E-06	—	3.26505E-07
$C_{0,01\text{ }^{\circ}\text{C}/6}$	Ispravak/AC, smetnje	0	mK	0.03	mK	pravokutna	4.46023E-06	1/K	1.33807E-07
$C_{0,01\text{ }^{\circ}\text{C}/7}$	Ispravak/Pad izolacije	0	mK	0.03	mK	pravokutna	4.46023E-06	1/K	1.33807E-07
$D_{RS/1}$	Ispravak/Stab. Otpornika	0	—	1.00E-07	—	pravokutna	1.118131607	—	1.11813E-07
$D_{RS/2}$	Ispravak/Temp. Otpornik	0	—	1.00E-08	—	pravokutna	1.118131607	—	1.11813E-08
$S_{Wt}$	Wt rasipanje	0	—	5.2518E-07	—	studentova T	1	1	5.2518E-07
<b>W</b>	<b>W1</b>	<b>1.118132293</b>							
			Složena nesigurnost						
			<b>Faktor pokrivanja</b>						
			<b>Proširena nesigurnost</b>						
			2						
			2.92342E-06						

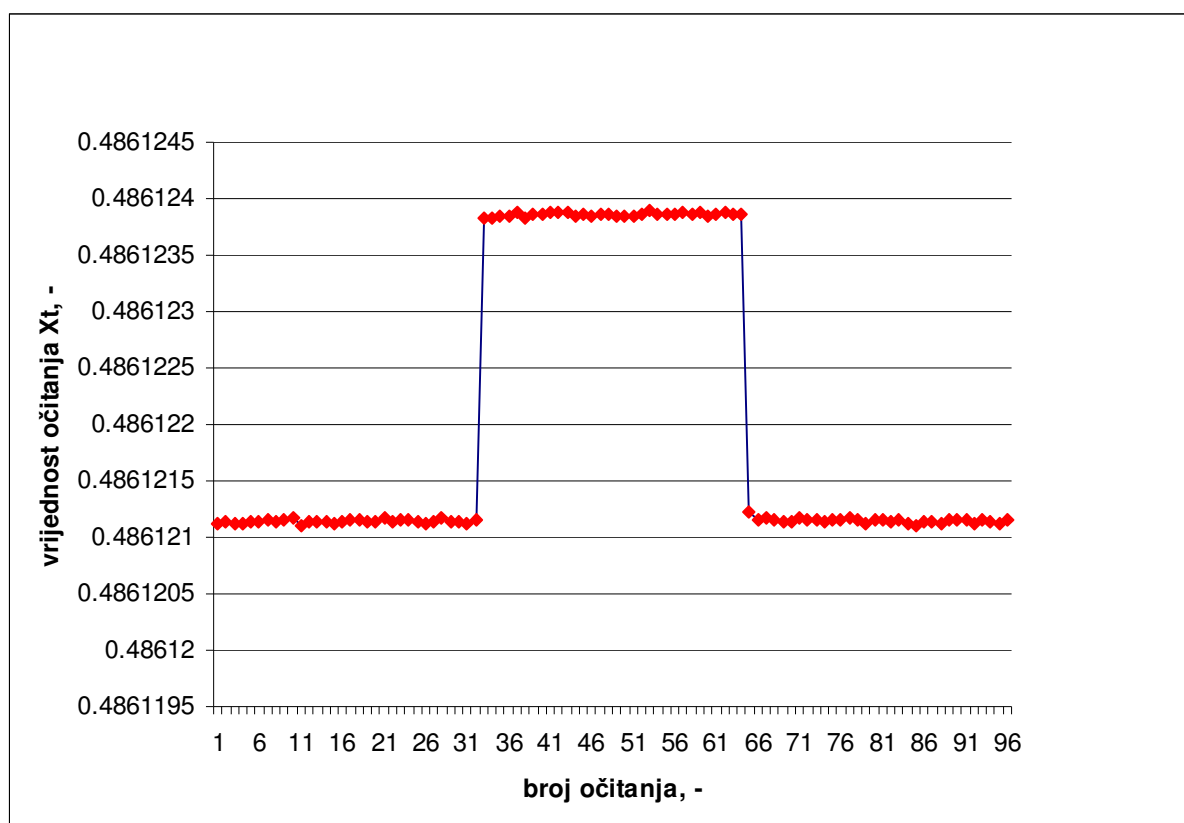
### 5.3 Rezultati mjerenja funkcije $W(T_{90})$ pri eksperimentalnoj realizaciji krutišta kositra, $T_{90}=505,078$ K

Eksperimentalnu realizaciju fazne fronte krutišta kositra izvršena je u otvorenoj fiksnoj točki. Dimenzije i nominalna čistoća prikazane su tablično, Tabela 15. Sukladno iznesenom matematičkom modelu, poglavlje 4.5.1, mjerenje otpora termometra izvršeno je prvo u fiksnoj točki, a zatim u trojnoj točki vode.

#### Mjerenja otpora termometra u fiksnoj točki

Određivanje omjera otpora termometra u krutištu kositra i otpora etalonskog otpornika  $X_t$ , prikazni su grafički, Slika 67.

Radi procjene učinka ispravka samozagrijanja termometra izvršeno je 32 očitavanja vrijednosti s mosta sa strujama 1 mA,  $\sqrt{2}$  mA i 1 mA.



Slika 66 Grafički prikaz očitavanja s mosta za vrijeme mjerenja: Krutište kositra

Nakon testiranja rezultata na stršeće vrijednosti Grubsovom metodom, izračunata je srednja vrijednost omjera  $X_t$  prema (72) uz struju 1 mA (iz prvih 30 očitavanja, Slika 66) te standardna nesigurnost mjerenja  $u_{X_t}$  prema (74):

$X_t$	$u_{X_t}$
0,486121142	1,47104E-08

Visina hidrostatskog stupca iznad temperaturnog središta termometra ( $h_{\text{liqX}} - h_{\text{SPRT}}$ ) procijenjena je na  $18 \pm 1$  cm, te je vrijednost ispravka  $C_{Xt/2}$  izračunata prema (85) i izražena u temperaturi sa pripadajućom standardnom nesigurnošću  $u_{C_{Xt/2}}$ :

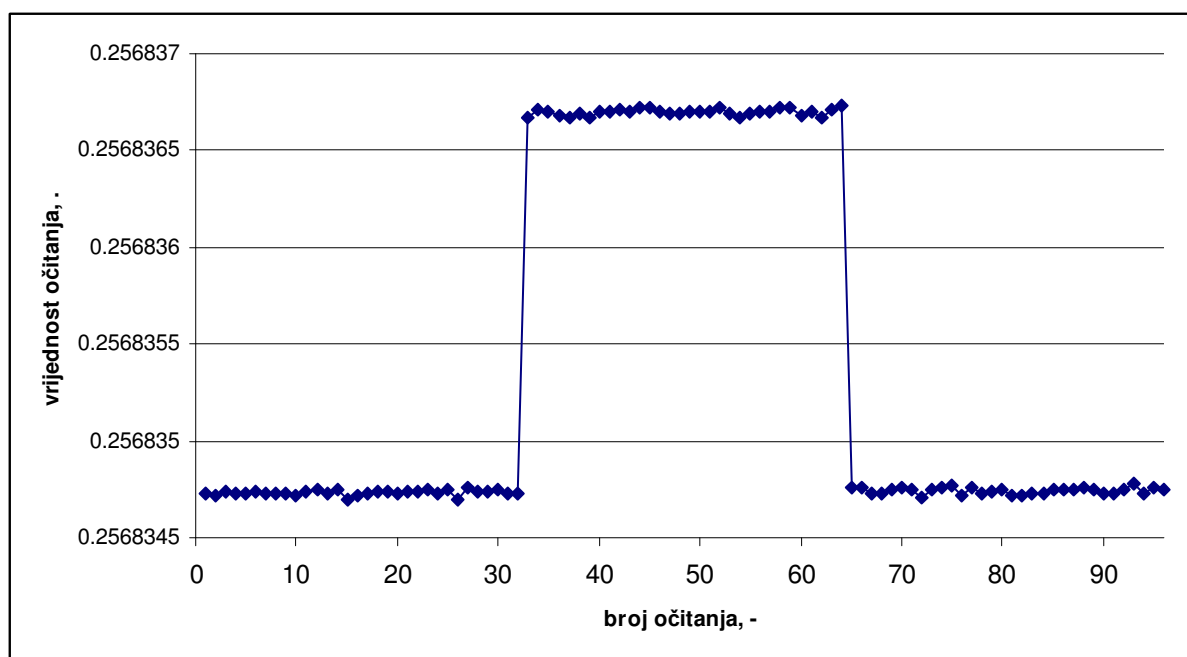
$C_{Xt/2}$ , mK	$u_{C_{Xt/2}}$ , mK
-0,396	0,044

Ispravak samozagrijanja  $C_{Xt/4}$  izračunat je prema (98) i sa pripadajućom standardnom nesigurnošću izražen u temperaturi iznosi:

$C_{Xt/4}$ , mK	$u_{C_{Xt/4}}$ , mK
-2,846	0,04

### Mjerenja otpora termometra u trojnoj točki vode:

Rezultati mjerenja omjera otpora termometra u trojnoj točki vode i otpora etalonskog otpornika  $X_{0,01^\circ\text{C}}$ , prikazni su grafički, Slika 65. Radi procjene učinka samozagrijanja termometra i ovdje je izvršeno po 32 očitavanja vrijednosti s mosta sa strujama 1 mA,  $\sqrt{2}$  mA i 1 mA.



Slika 67 Grafički prikaz mjerenja u trojnoj točki vode nakon mjerenja u krutištu kositra

Nakon testiranja rezultata na stršeće vrijednosti Grubsovom metodom, izračunata je srednja vrijednost omjera  $X_{0,01^\circ\text{C}}$  prema (73) uz struju 1 mA (prva 32 očitavanja, Slika 67) te standardna nesigurnost  $u_{X_{0,01^\circ\text{C}}}$  prema (75):

$X_t$	$u_{X_{0,01^\circ\text{C}}}$
0,25683473	1,2601E-08

Visina hidrostatskog stupca iznad temperaturnog središta termometra ( $h_{\text{liqX}} - h_{\text{SPRT}}$ ) procijenjena je na  $25 \pm 0,5$  cm, pa vrijednost ispravka  $C_{X0.01/2}$  prema (86) sa pripadajućom standardnom nesigurnošću  $u_{C_{X0.01/2}}$  iznosi:

$C_{X0.01/2}$ , mK	$u_{C_{X0.01/2}}$ , mK
0,183	0,0146

Ispravak samozagrijanja  $C_{X0.01/4}$  izračunat je prema (100) i sa pripadajućom standardnom nesigurnošću izražen u temperaturi iznosi:

$C_{X0.01/4}$ , mK	$u_{C_{X0.01/4}}$ , mK
-1,908	0,04

Ostali ispravci sa pripadajućim nesigurnostima analizirani su u poglavlju 4.6 i ako se poštuje eksperimentalna procedura elaborirana u poglavlju 4.4 ne određuju se za svako pojedinačno mjerenje. Numeričke vrijednosti ispravaka i standardne nesigurnosti tablično su prikazane u ukupnom budžetu nesigurnosti eksperimentalne realizacije ITS-90 u krutištu kositra, Tabela 32.

Nakon uključivanja svih ispravaka prema matematičkom modelu, izračunata je srednja vrijednost 3 nezavisna mjerenja funkcije  $W(T_{90})$  u krutištu kositra sa pripadajućom proširenom nesigurnošću prikazana je tablično:

**Tabela 31 Vrijednost  $W(T_{90})$  u krutištu kositra**

$W(T_{90})$	Nesigurnost		
1,892739259	Složena nesigurnost, $k=1,03$	$u_{W(T_{90})}$	2,812E-06
	Proširena nesigurnost, $k=2,18$	$U_{W(T_{90})}$	5,951E-06
	Proširena nesigurnost, $k=2,18$ , mK		1,604

Stvarni broj stupnjeva slobode izračunat korištenjem Welch–Satterthwaiteove formule (42) iznosi:  $v_{\text{eff}} = 15$ .

**Tabela 32 Nesigurnost realizacije ITS-90 u krutištu kositra,  $T_{90}=505,078\text{ K}$** 

Veličina				Standardna nesigurnost		Razdioba	Koeficijent osjetljivosti		Doprinos
$Q_i$	Opis	Procjena		Vrijednost	Jedinica		Vrijednost	Jedinica	
		Vrijednost	Jedinica						
$X_t$	Očitavanje s mosta	0.486121142	—	1.47104E-08	—	normalna 1s	3.893554424	—	5.72757E-08
$C_{Xt/1}$	Ispravak/Nečistoće	0	mK	0	mK		3.71303E-06	1/K	0
	Ispravak/Kalibracija, uspd	0	mK	0.5	mK	normalna 2s	3.71303E-06	1/K	1.85652E-06
$C_{Xt/2}$	Ispravak/Hidrostat. stupac	-0.396	mK	0.044	mK	pravokutna	3.71303E-06	1/K	1.63373E-07
$C_{Xt/3}$	Ispravak/Topl.tokovi	0	mK	0.15	mK	pravokutna	3.71303E-06	1/K	5.56955E-07
$C_{Xt/4}$	Ispravak/Samozagrijanje	-2.846	mK	0.03	mK	pravokutna	3.71303E-06	1/K	1.11391E-07
$C_{Xt/5}$	Ispravak/Most	0	—	0.075	ppm	normalna 2s	3.89355E-06	—	2.92017E-07
$C_{Xt/6}$	Ispravak/AC, smetnje	0	mK	0.03	mK	pravokutna	3.71303E-06	—	1.11391E-07
$C_{Xt/7}$	Ispravak/Tlak argona	0	mbar	5	mbar	pravokutna	1.2253E-08	1/mbar	6.1265E-08
$X_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}$	Očitavanje s mosta	0.25683473	—	1.2601E-08	—	normalna 1s	7.369482793	—	9.28631E-08
	Ponovljivost temperature	0	mK	0.03	mK	pravokutna	7.5502E-06	1/K	2.26506E-07
	Ponovljivost termometra	0	mK	0.057	mK	pravokutna	7.5502E-06	1/K	4.30361E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/1$	Ispravak/Nečistoće, izotopi	—	mK	0	mK	pravokutna	7.5502E-06	1/K	0
	Ispravak/Kalibracija, uspd	-0.009	mK	0.03	mK	normalna 2s	7.5502E-06	1/K	2.26506E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/2$	Ispravak/hidrostat. stupac	0.183	mK	-0.0146	mK	pravokutna	7.5502E-06	1/K	-1.10233E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/3$	Ispravak/Topl.tokovi	0	mK	0.03	mK	pravokutna	7.5502E-06	1/K	2.26506E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/4$	Ispravak/Samozagrijanje	-1.908	mK	0.03	mK	pravokutna	7.5502E-06	1/K	2.26506E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/5$	Ispravak/Most	0	ppm	0.075	ppm	normalna 2s	7.36948E-06	—	5.52711E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/6$	Ispravak/AC, smetnje	0	mK	0.03	mK	pravokutna	7.5502E-06	1/K	2.26506E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/7$	Ispravak/Pad izolacije	0	mK	0.03	mK	pravokutna	7.5502E-06	1/K	2.26506E-07
$D_{RS/1}$	Ispravak/Stab. Otpornika	0	—	1.00E-07	—	pravokutna	1.892739125	—	1.89274E-07
$D_{RS/2}$	Ispravak/Temp. Otpornik	0	—	1.00E-08	—	pravokutna	1.892739125	—	1.89274E-08
$S_{Wt}$	Wt rasipanje	0	—	1.64757E-06	—	studentova T	1	1	1.64757E-06
<b>W</b>	<b>w1</b>	<b>1.892740184</b>	—	—	—		Složena nesigurnost		2.73324E-06
							<b>Faktor pokrivanja</b>		2.18
							<b>Proširena nesigurnost</b>		5.95847E-06

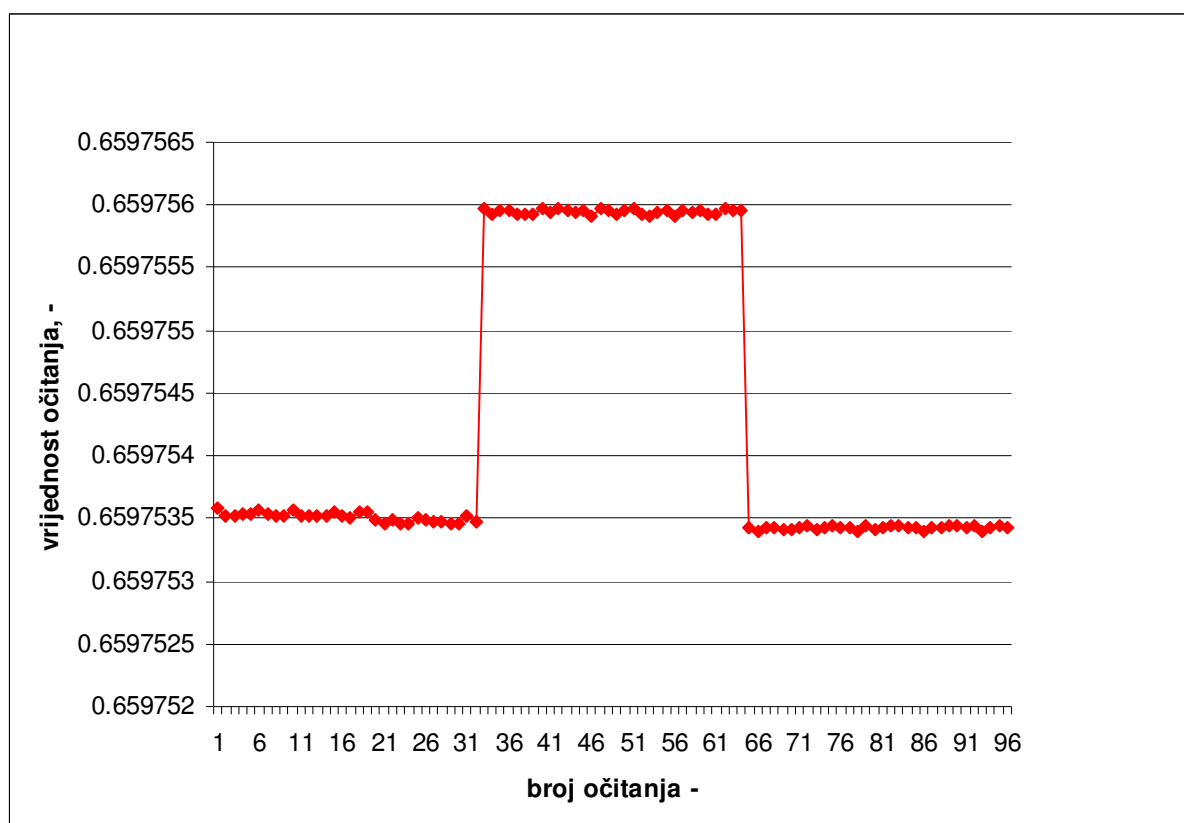
## 5.4 Rezultati mjerenja funkcije $W(T_{90})$ pri eksperimentalnoj realizaciji krutišta cinka, $T_{90}=692,677$ K

Eksperimentalnu realizaciju krutišta cinka izvršena je u otvorenoj fiksnoj točki. Dimenzije i nominalna čistoća prikazane su tablično, Tabela 15. Sukladno iznesenom matematičkom modelu, poglavlje 4.5.1, mjerenje otpora termometra izvršeno je prvo u fiksnoj točki, a zatim u trojnoj točki vode.

### Mjerenja otpora termometra u fiksnoj točki

Određivanje omjera otpora termometra u krutištu cinka i otpora etalonskog otpornika  $X_t$ , prikazni su grafički, Slika 67.

Radi procjene učinka ispravka samozagrijanja termometra izvršeno je 32 očitavanja vrijednosti s mosta sa strujama 1 mA,  $\sqrt{2}$  mA i 1 mA.



Slika 68 Grafički prikaz očitavanja s mosta za vrijeme mjerenja: Krutište cinka

Nakon testiranja rezultata na stršeće vrijednosti Grubsovom metodom, izračunata je srednja vrijednost omjera  $X_t$  prema (72) uz struju 1 mA (iz prvih 30 očitavanja, Slika 66) te standardna nesigurnost mjerenja  $u_{X_t}$  prema (74):

$X_t$	$u_{X_t}$
0,659753509	3,41679E-08

Visina hidrostatskog stupca iznad temperaturnog središta termometra ( $h_{\text{liqX}} - h_{\text{SPRT}}$ ) procijenjena je na  $18 \pm 1$  cm, te je vrijednost ispravka  $C_{Xt/2}$  izračunata prema (85) i izražena u temperaturi sa pripadajućom standardnom nesigurnošću  $u_{C_{Xt/2}}$ :

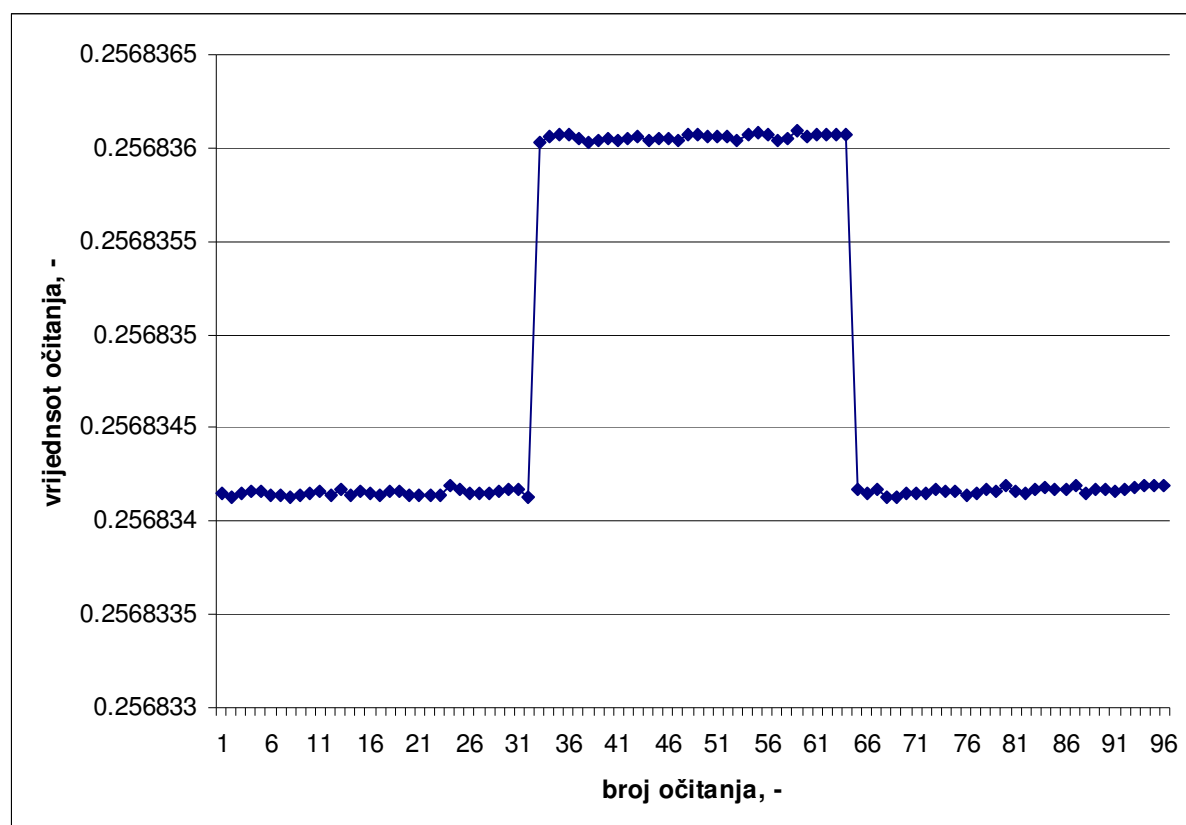
$C_{Xt/2}$ , mK	$u_{C_{Xt/2}}$ , mK
-0,486	0,054

Ispravak samozagrijanja  $C_{Xt/4}$  izračunat je prema (98) i sa pripadajućom standardnom nesigurnošću izražen u temperaturi iznosi:

$C_{Xt/4}$ , mK	$u_{C_{Xt/4}}$ , mK
-2,806	0,04

### Mjerenja otpora termometra u trojnoj točki vode:

Rezultati mjerenja omjera otpora termometra u trojnoj točki vode i otpora etalonskog otpornika  $X_{0,01^\circ\text{C}}$ , prikazni su grafički, Slika 65. Radi procjene učinka samozagrijanja termometra i ovdje je izvršeno je 32 očitavanja vrijednosti s mosta sa strujama 1 mA,  $\sqrt{2}$  mA i 1 mA.



Slika 69 Grafički prikaz mjerenja u trojnoj točki vode nakon mjerenja u krutištu cinka

Nakon testiranja rezultata na stršeće vrijednosti Grubsovom metodom, izračunata je srednja vrijednost omjera  $X_{0,01^\circ\text{C}}$  prema (73) uz struju 1 mA (prva 32 očitavanja, Slika 69) te standardna nesigurnost  $u_{X_{0,01^\circ\text{C}}}$  prema (75):



$X_{0,01^{\circ}\text{C}}$	$U_{X_{0,01^{\circ}\text{C}}}$
0,256834211	1,2601E-08

Visina hidrostatskog stupca iznad temperaturnog središta termometra ( $h_{\text{liqX}} - h_{\text{SPRT}}$ ) procijenjena je na  $25 \pm 0,5$  cm, pa vrijednost ispravka  $C_{X_{0.01/2}}$  prema (86) sa pripadajućom standardnom nesigurnošću  $u_{C_{X_{0.01/2}}}$  iznosi:

$C_{X_{0.01/2}}, \text{ mK}$	$u_{C_{X_{0.01/2}}}, \text{ mK}$
0,183	0,0146

Ispravak samozagrijanja  $C_{X_{0.01/4}}$  izračunat je prema (100) i sa pripadajućom standardnom nesigurnošću izražen u temperaturi iznosi:

$C_{X_{0.01/4}}, \text{ mK}$	$u_{C_{X_{0.01/4}}}, \text{ mK}$
-1,928	0,04

Ostali ispravci sa pripadajućim nesigurnostima analizirani su u poglavlju 4.6 i ako se poštuje eksperimentalna procedura elaborirana u poglavlju 4.4 ne određuju se za svako pojedinačno mjerenje. Numeričke vrijednosti ispravaka i standardne nesigurnosti tablično su prikazane u ukupnom budžetu nesigurnosti eksperimentalne realizacije ITS-90 u krutištu cinka Tabela 34.

Nakon uključivanja svih ispravaka prema matematičkom modelu, izračunata je srednja vrijednost 3 nezavisna mjerenja funkcije  $W(T_{90})$  u krutištu cinka sa pripadajućom proširenom nesigurnošću prikazana je tablično:

**Tabela 33 Vrijednost  $W(T_{90})$  u krutištu cinka**

$W(T_{90})$	Nesigurnost		
2,568797254	Složena nesigurnost, $k=1$	$u_{W(T_{90})}$	4,943E-06
	Proširena nesigurnost, $k=2$	$U_{W(T_{90})}$	9,886E-06
	Proširena nesigurnost, $k=2$ , mK		2,82

Stvarni broj stupnjeva slobode izračunat korištenjem Welch–Satterthwaiteove formule (42) iznosi:  $v_{\text{eff}} = 548$ .

**Tabela 34 Nesigurnost realizacije ITS-90 u krutištu cinka,  $T_{90}=692,677\text{ K}$** 

Veličina				Standardna nesigurnost		Razdioba	Koeficijent osjetljivosti		Doprinos
$Q_i$	Opis	Procjena		Vrijednost	Jedinica		Vrijednost	Jedinica	
		Vrijednost	Jedinica						
$X_i$	Očitavanje s mosta	0.659753509	—	3.41679E-08	—	normalna 1s	3.893562289	—	1.33035E-07
$C_{X1/1}$	Ispravak/Nečistoće	0	mK	0	mK		3.495E-06	1/K	0
	Ispravak/Kalibracija, uspo	0	mK	1.3	mK	normalna 2s	3.495E-06	1/K	4.5435E-06
$C_{X1/2}$	Ispravak/Hidrostat. stupa	-0.486	mK	0.054	mK	pravokutna	3.495E-06	1/K	1.8873E-07
$C_{X1/3}$	Ispravak/Topl.tokovi	0	mK	0.2	mK	pravokutna	3.495E-06	1/K	6.99E-07
$C_{X1/4}$	Ispravak/Samozagrijanje	-2.806	mK	0.04	mK	pravokutna	3.495E-06	1/K	1.398E-07
$C_{X1/5}$	Ispravak/Most	0	—	0.075	ppm	normalna 2s	3.89356E-06	—	2.92017E-07
$C_{X1/6}$	Ispravak/AC, smetnje	0	mK	0.03	mK	pravokutna	3.495E-06	—	1.0485E-07
$C_{X1/7}$	Ispravak/Tlak argona	37	mbar	5	mbar	pravokutna	1.50285E-08	1/mbar	7.51425E-08
$X_{0.01\text{ }^{\circ}\text{C}}$	Očitavanje s mosta	0.256834211	—	1.39249E-08	—	normalna 1s	10.00174926	—	1.39274E-07
	Ponovljivost temperature	0	mK	0.03	mK	pravokutna	1.02469E-05	1/K	3.07407E-07
	Ponovljivost termometra	0	mK	0.057	mK	pravokutna	1.02469E-05	1/K	5.84074E-07
$C_{0.01\text{ }^{\circ}\text{C}/1}$	Ispravak/Nečistoće, izotopi	—	mK	0	mK	pravokutna	1.02469E-05	1/K	0
	Ispravak/Kalibracija, uspo	-0.009	mK	0.03	mK	normalna 2s	1.02469E-05	1/K	3.07407E-07
$C_{0.01\text{ }^{\circ}\text{C}/2}$	Ispravak/hidrostat. stupac	0.183	mK	-0.0146	mK	pravokutna	1.02469E-05	1/K	-1.49605E-07
$C_{0.01\text{ }^{\circ}\text{C}/3}$	Ispravak/Topl.tokovi	0	mK	0.03	mK	pravokutna	1.02469E-05	1/K	3.07407E-07
$C_{0.01\text{ }^{\circ}\text{C}/4}$	Ispravak/Samozagrijanje	-1.928	mK	0.04	mK	pravokutna	1.02469E-05	1/K	4.09876E-07
$C_{0.01\text{ }^{\circ}\text{C}/5}$	Ispravak/Most	0	ppm	0.075	ppm	normalna 2s	1.00017E-05	—	7.50131E-07
$C_{0.01\text{ }^{\circ}\text{C}/6}$	Ispravak/AC, smetnje	0	mK	0.03	mK	pravokutna	1.02469E-05	1/K	3.07407E-07
$C_{0.01\text{ }^{\circ}\text{C}/7}$	Ispravak/Pad izolacije	0	mK	0.03	mK	pravokutna	1.02469E-05	1/K	3.07407E-07
$D_{RS/1}$	Ispravak/Stab. Otpornika	0	—	1.00E-07	—	pravokutna	2.568791383	—	2.56879E-07
$D_{RS/2}$	Ispravak/Temp. Otpornik	0	—	1.00E-08	—	pravokutna	2.568791383	—	2.56879E-08
$S_{Wt}$	Wt rasipanje	0	—	1.21492E-06	—	studentova T	1	1	1.21492E-06
<b>W</b>	<b>w1</b>	<b>2.568798416</b>							
			Složena nesigurnost						
			Faktor pokrivanja						
			Proširena nesigurnost						
									9.88647E-06

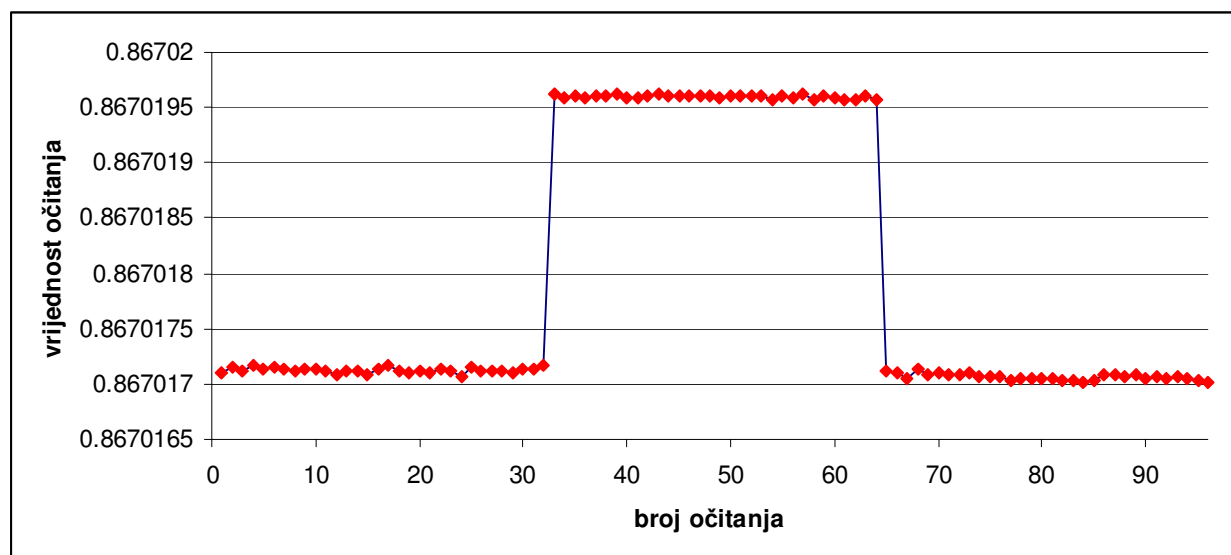
## 5.5 Rezultati mjerenja funkcije $W(T_{90})$ pri eksperimentalnoj realizaciji krutišta aluminija, $T_{90}=933,478$ K

Eksperimentalnu realizaciju krutišta aluminija izvršena je u otvorenoj fiksnoj točki. Dimenzije i nominalna čistoća prikazane su tablično, Tabela 15. Sukladno iznesenom matematičkom modelu, poglavlje 4.5.1, mjerenje otpora termometra izvršeno je prvo u fiksnoj točki, a zatim u trojnoj točki vode.

### Mjerenja otpora termometra u fiksnoj točki

Određivanje omjera otpora termometra u krutištu aluminija i otpora etalonskog otpornika  $X_t$ , prikazani su grafički, Slika 70.

Radi procjene učinka ispravka samozagrijanja termometra izvršeno je 32 očitavanja vrijednosti s mosta sa strujama 1 mA,  $\sqrt{2}$  mA i 1 mA.



Slika 70 Grafički prikaz očitavanja s mosta za vrijeme mjerenja: Krutište aluminija

Nakon testiranja rezultata na stršeće vrijednosti Grubsovom metodom, izračunata je srednja vrijednost omjera  $X_t$  prema (72) uz struju 1 mA (iz prvih 30 očitavanja, Slika 70) te standardna nesigurnost mjerenja  $u_{X_t}$  prema (74):

$X_t$	$u_{X_t}$
3,37578511	2,25274E-08

Visina hidrostatskog stupca iznad temperaturnog središta termometra ( $h_{liqX}-h_{SPRT}$ ) procijenjena je na  $18 \pm 1$  cm, te je vrijednost ispravka  $C_{Xt/2}$  izračunata prema (85) i izražena u temperaturi sa pripadajućom standarnom nesigurnošću  $u_{C_{Xt/2}}$ :

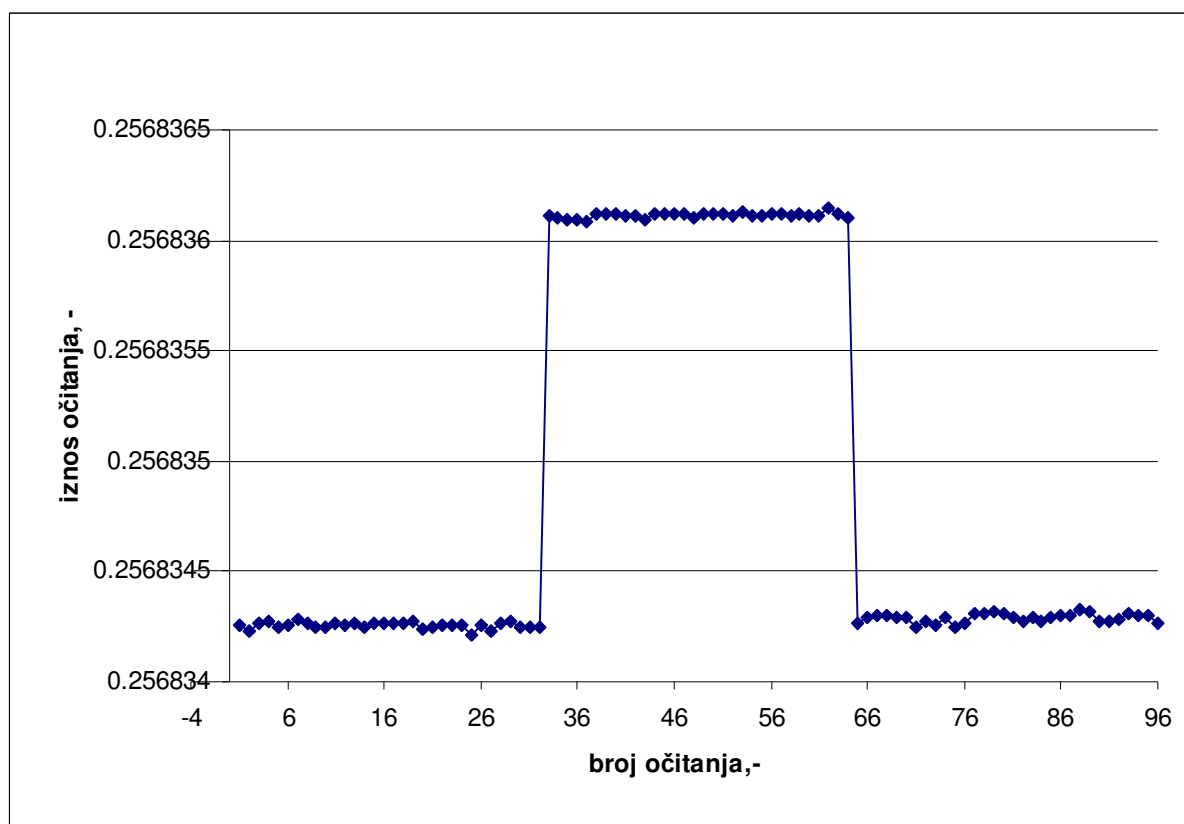
$C_{Xt/2}$ , mK	$u_{C_{Xt/2}}$ , mK
-0,288	0,032

Ispravak samozagrijanja  $C_{Xt/4}$  izračunat je prema (98) i sa pripadajućom standardnom nesigurnošću izražen u temperaturi iznosi:

$C_{Xt/4}$ , mK	$u_{C_{Xt/4}}$ , mK
-3,081	0,04

### Mjerenja otpora termometra u trojnoj točki vode:

Rezultati mjerenja omjera otpora termometra u trojnoj točki vode i otpora etalonskog otpornika  $X_{0,01^{\circ}\text{C}}$ , prikazani su grafički, Slika 65. Radi procjene učinka samozagrijanja termometra i ovdje je izvršeno je 32 očitavanja vrijednosti s mosta sa strujama 1 mA,  $\sqrt{2}$  mA i 1 mA.



Slika 71 Grafički prikaz mjerenja u trojnoj točki vode nakon mjerenja u krutištu aluminija

Nakon testiranja rezultata na stršeće vrijednosti Grubsovom metodom, izračunata je srednja vrijednost omjera  $X_{0,01^{\circ}\text{C}}$  prema (73) uz struju 1 mA (prva 32 očitavanja, Slika 67) te standardna nesigurnost  $u_{X_{0,01^{\circ}\text{C}}}$  prema (75):

$X_t$	$u_{X_{0,01^{\circ}\text{C}}}$
0,256834256	1,40313E-08

Visina hidrostatskog stupca iznad temperaturnog središta termometra ( $h_{\text{liqX}} - h_{\text{SPRT}}$ ) procijenjena je na  $25 \pm 0,5$  cm, pa vrijednost ispravka  $C_{X_{0,01/2}}$  prema (86) sa pripadajućom standardnom nesigurnošću  $u_{C_{X_{0,01/2}}}$  iznosi:

$C_{X0.01/2}$ , mK	$u_{C_{X0.01/2}}$ , mK
0,183	0,0146

Ispravak samozagrijanja  $C_{X0.01/4}$  izračunat je prema (100) i sa pripadajućom standardnom nesigurnošću izražen u temperaturi iznosi:

$C_{X0.01/4}$ , mK	$u_{C_{X0.01/4}}$ , mK
-1,781	0,04

Ostali ispravci sa pripadajućim nesigurnostima analizirani su u poglavlju 4.6 i ako se poštuje eksperimentalna procedura elaborirana u poglavlju 4.4 ne određuju se za svako pojedinačno mjerenje. Numeričke vrijednosti ispravaka i standardne nesigurnosti tablično su prikazane u ukupnom budžetu nesigurnosti eksperimentalne realizacije ITS-90 u krutištu aluminija, Tabela 36.

Nakon uključivanja svih ispravaka prema matematičkom modelu, izračunata je srednja vrijednost 3 nezavisna mjerenja funkcije  $W(T_{90})$  u trojnoj točki žive sa pripadajućom proširenom nesigurnošću prikazana je tablično:

**Tabela 35 Vrijednost  $W(T_{90})$  u krutištu aluminija**

$W(T_{90})$	Nesigurnost		
3,37578511	Složena nesigurnost, k=1	$u_{W(T_{90})}$	8,78533E-06
	Proširena nesigurnost, k=2	$U_{W(T_{90})}$	1,75707E-05
	Proširena nesigurnost, k=2, mK		5,4823

Stvarni broj stupnjeva slobode izračunat korištenjem Welch–Satterthwaiteove formule (42) iznosi:  $v_{\text{eff}} = 151$ .

**Tabela 36 Nesigurnost realizacije ITS-90 u krutištu aluminija,  $T_{90}=933,473\text{ K}$** 

Veličina				Standardna nesigurnost		Razdioba	Koeficijent osjetljivosti		Doprinos
$Q_i$	Opis	Procjena		Vrijednost	Jedinica		Vrijednost	Jedinica	
		Vrijednost	Jedinica						
$X_t$	Očitavanje s mosta	0.867017107	—	2.25274E-08	—	normalna 1s	3.893561611	—	8.77116E-08
$C_{Xt/1}$	Ispravak/Nečistoće	0	mK	0	mK		3.205E-06	1/K	0
	Ispravak/Kalibracija, uspd	4.08	mK	2.5	mK	normalna 2s	3.205E-06	1/K	8.0125E-06
$C_{Xt/2}$	Ispravak/Hidrost. stupa	-0.288	mK	0.032	mK	pravokutna	3.205E-06	1/K	1.0256E-07
$C_{Xt/3}$	Ispravak/Topl.tokovi	0	mK	0.35	mK	pravokutna	3.205E-06	1/K	1.12175E-06
$C_{Xt/4}$	Ispravak/Samozagrijanje	-3.081	mK	0.04	mK	pravokutna	3.205E-06	1/K	1.282E-07
$C_{Xt/5}$	Ispravak/Most	0	—	0.075	ppm	normalna 2s	3.89356E-06	—	2.92017E-07
$C_{Xt/6}$	Ispravak/AC, smetnje	0	mK	0.03	mK	pravokutna	3.205E-06	—	9.615E-08
$C_{Xt/7}$	Ispravak/Tlak argona	37	mbar	5	mbar	pravokutna	2.2435E-08	1/mbar	1.12175E-07
$X_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}$	Očitavanje s mosta	0.256834256	—	1.40313E-08	—	normalna 1s	13.14382502	—	1.84425E-07
	Ponovljivost temperature	0	mK	0.03	mK	pravokutna	1.3466E-05	1/K	4.0398E-07
	Ponovljivost termometra	0	mK	0.057	mK	pravokutna	1.3466E-05	1/K	7.67562E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/1$	Ispravak/Nečistoće, izotopi		mK	0	mK	pravokutna	1.3466E-05	1/K	0
	Ispravak/Kalibracija, uspd	-0.009	mK	0.03	mK	normalna 2s	1.3466E-05	1/K	4.0398E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/2$	Ispravak/hidrost. stupa	0.183	mK	-0.0146	mK	pravokutna	1.3466E-05	1/K	-1.96604E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/3$	Ispravak/Topl.tokovi	0	mK	0.03	mK	pravokutna	1.3466E-05	1/K	4.0398E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/4$	Ispravak/Samozagrijanje	-1.781	mK	0.03	mK	pravokutna	1.3466E-05	1/K	4.0398E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/5$	Ispravak/Most	0	ppm	0.075	ppm	normalna 2s	1.31438E-05	—	9.85787E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/6$	Ispravak/AC, smetnje	0	mK	0.03	mK	pravokutna	1.3466E-05	1/K	4.0398E-07
$C_{0,01}\text{ }^{\circ}\text{C}/7$	Ispravak/Pad izolacije	0	mK	0.03	mK	pravokutna	1.3466E-05	1/K	4.0398E-07
$D_{RS/1}$	Ispravak/Stab. Otpornika	0	—	1.00E-07	—	pravokutna	3.375784522	—	3.37578E-07
$D_{RS/2}$	Ispravak/Temp. Otpornik	0	—	1.00E-08	—	pravokutna	3.375784522	—	3.37578E-08
$S_{Wt}$	Wt rasipanje	0	—	2.97556E-06	—	studentova T	1	1	2.97556E-06
<b>W</b>	<b>w1</b>	<b>3.375809275</b>					Složena nesigurnost		8.78533E-06
							<b>Faktor pokrivanja</b>		<b>2</b>
							<b>Proširena nesigurnost</b>		<b>1.75707E-05</b>

## 5.6 Izračun polinoma devijacijskih funkcija za definiciju ITS-90 između fiksnih točaka

Nakon mjerenja vrijednosti funkcije  $W(T_{90})$  u definicijskim fiksnim točkama, izračunati su polinomi devijacijskih funkcija pomoću kojih je moguće vršiti interpolaciju temperature prema temperaturnoj ljestvici ITS-90 između fiksnih točaka unutar temperaturnog područja.

U nesigurnost interpolacije uvrštene su nesigurnosti nejednoznačnosti definicije temperaturne ljestvice tip 1 i tip 3, poglavlje 4.6.14 i 4.6.15.

**Tabela 37 Koeficijenti devijacijskih funkcija za interpolaciju između fiksnih točaka**

Temperaturno područje, °C	Vrijednost koeficijenata	Nesigurnost definicije temperaturne ljestvice, mK, $k=2$
-38,8344 do 29,7646	$a=-6,89326E-05$ $b=0,000154292$	1,5
0,01 to 29,7646	$a=-5,07056E-05$	1,0
0,01 to 419,527	$a=-0,000142696$ $b=-0,000042696$	3,5
0,01 to 660,323	$a=-0,000150078$ $b=5,0698E-06$ $c=-5,27222E-06$	6

Iz rezultata je vidljivo a se sa istim termometrom može ostvariti temperaturna ljestvica u različitim podpodručjima sa različitim nesigurnostima. O korisniku ovisi koje će područje odabrati i koliku će nesigurnost mjerenja temperature  $T_{90}$  ostvariti.

## 5.7 Rezultati provednih međulaboratorijskih usporedbi ostvarenja ITS-90 u fiksnim točkama

Realizacija Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90 u nekom području je znači ostvarenje primarnog etalona koji ne upućuje na druge etalon temperature. Formalno priznavanje realizacije temperaturne ljestvice ostvareno u nekom nacionalnom mjeriteljskom institutu postignuto je potpisivanjem Sporazuma o međusobnom priznavanju nacionalnih etalona i umjernica (*Mutual Recognition Arrangement*, MRA), što znači da su sva primarna ostvarenja etalona ekvivalentna.

Postupak dokazivanja uspješnosti primarnih ostvarenja etalona temelji se na provođenju usporedbenih mjerenja pri čemu se razlikuju:

- Ključne usporedbe (*Key Comparisons*) koje se organiziraju na razini BIPM-a
- Regionalne ključne usporedbe (*Regional Key Comparisons*) koje se organiziraju na razini Regionalne mjeriteljske organizacije (*Regional Metrological Organization*), za Europu je to EURAMET
- Dodatne međunarodne usporedbe koje organiziraju države članice

Provjera uspješnosti realizacije Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90 stoga je moguća samo međulaboratorijskim usporedbama sa ekvivalentnim nacionalnim institutima koji realiziraju ITS-90 u identičnom području.

U praksi se izvode samo usporedbe realizacije u fiksnim točkama, jer između fiksnih točaka gdje se definicija ITS-90 temelji na termometrima nemoguće je naći dovoljno stabilnu temperaturu u kojoj bi se termometri usporedili.

Usporedba realizacija ITS-90 vrši se pomoću prijenosnih etalona, u području koje je predmet ove disertacije to mogu biti temperaturne fiksne točke ili etalonski platinski otpornički termometri.

Tijekom ostvarenja primarnog etalona temperature u LPM-u proveden je veći broj međulaboratorijskih usporedbi u pojedinačnim fiksnim točkama ili u više točaka podpodručja. Usporedbama su pokrivena sve fiksne točke koje su korištene za realizaciju primarnog etalona, te je na taj način dokazana punovrijednost primarne realizacije temperaturne ljestvice u LPM-u.

Iz rezultata međulaboratorijskih usporedbi može se odrediti faktor slaganja  $E_n$ :

$$E_n = \frac{W(T_{90})_{lab} - W(T_{90})_{LPM}}{\sqrt{U_{W(T_{90})/lab}^2 + U_{W(T_{90})/LPM}^2}} \quad (116)$$

gdje je:

- $W(T_{90})_{lab}$  - rezultat mjerenja funkcije  $W(T_{90})$  u laboratoriju koji sudjeluje u usporedbi
- $W(T_{90})_{LPM}$  - rezultat mjerenja funkcije  $W(T_{90})$  u LPM-u
- $U_{W(T_{90})/lab}$  - nesigurnost rezultata mjerenja laboratorija koji sudjeluje u usporedbi
- $U_{W(T_{90})/LPM}$  - nesigurnost rezultata mjerenja u LPM-u.

Ako je faktor slaganja u području:  $E_n \leq 1$ , što znači da je razlika izmjerenih vrijednosti unutar kombinirane nesigurnosti smatra se da su dva neovisna ostvarenja Temperaturne ljestvice ITS-90 kompatibilne.

Vrlo često sudjeluje u usporedbi više laboratorija, pogotovo ako se radi o Ključnoj usporedbi (*Key Comparison*, KC) ili regionalnoj ključnoj usporedbi.

Tada se rezultati mjerenja uspoređuju s referentnom vrijednošću ključne usporedbe (*Key Comparison Reference Value*, KCRV) koja se računa na jedan od slijedećih načina:

- kao težinska aritmetička sredina rezultata svake države učesnika
- kao medijanom rezultata mjerenja svake države učesnika

Nesigurnost referentne vrijednosti usporedbe računa se prema GUM-u [56]

U nastavku će kratko biti opisane međulaboratorijske usporedbe u kojima je sudjelovao LPM sa grafički prikazanim rezultatima za sve zemlje učesnice, te tablično prikazana vrijednost funkcije  $W(T_{90})$  izmjerena u LPM-u prema referentnoj vrijednosti.



### 5.7.1 EUROMET projekt 820 (EURAMET.T-K4)

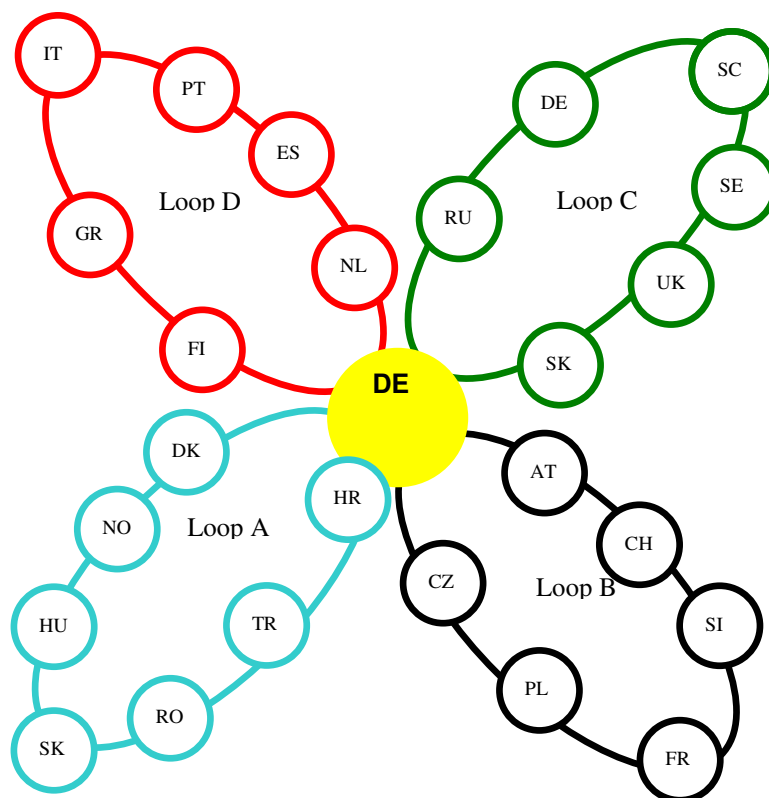
EUROMET regionalna ključna usporedba EUROMET.T-K4: „*Comparison of the realizations of the ITS-90 at the freezing points of Al (660,323 °C) and Ag (961,78 °C)*„ je regionalna ekstenzija Ključne usporedbe CCT K4.

Inicirana je tijekom godišnjeg sastanka EUROMET TC THERM u ožujku 2004. godine, prihvaćanja tehničkog protokola prihvaćena je kao EUROMET projekt 820.

Za razliku od ključne usporedbe CCT-K4 koja se zasnivala na direktnoj usporedbi temperatura fiksnih točaka krutišta aluminijskog i srebrnog pomoću prijenosnih fiksnih točaka, u EURAMET projektu 820 kao prijenosni etalon bio je predviđen platinski otpornički termometar (SPRT) za fiksnu točku krutišta aluminijskog, odnosno visokotemperaturni platinski otpornički termometar (HT-SPRT) za fiksnu točku krutišta srebrnog. Tijekom preliminarnih mjerenja pokazalo se da je visokotemperaturni termometar nestabilan, je za osiguranje stabilnosti termometara korištena dodatna fiksna točka krutišta srebrnog.

Mjerenja su započeta 01. prosinca 2004. g. i završena su 23. travnja 2008. g. a u njima je sudjelovalo 22 europska nacionalna mjeriteljska instituta:

BEV (Austrija), CEM (Španjolska), CMI (Češka), DTI (Danska), EIM (Grčka), FSB-LPM (Hrvatska), GUM (Poljska), INM (Rumunjska), INRiM (Italija), IPQ (Portugal), JV (Norveška), LNE-INM (Francuska), METAS (Švicarska), MIKES (Finska), MIRS (Slovenija), NPL (Velika Britanija), OMH (Mađarska), PTB (Njemačka), SMU (Slovačka), SP (Švedska), UJ-PFI (Litva), UME (Turska) i VNIIM (Rusija) kao pridruženi član. Organizacija usporedbe je shematski prikazana, Slika 72. Pilot laboratorij je bio nacionalni institut PTB, Njemačka.



**Slika 72** Shematski prikaz rasporeda mjerenja u EURAMET.T-K4 regionalnoj međulaboratorijskoj usporedbi

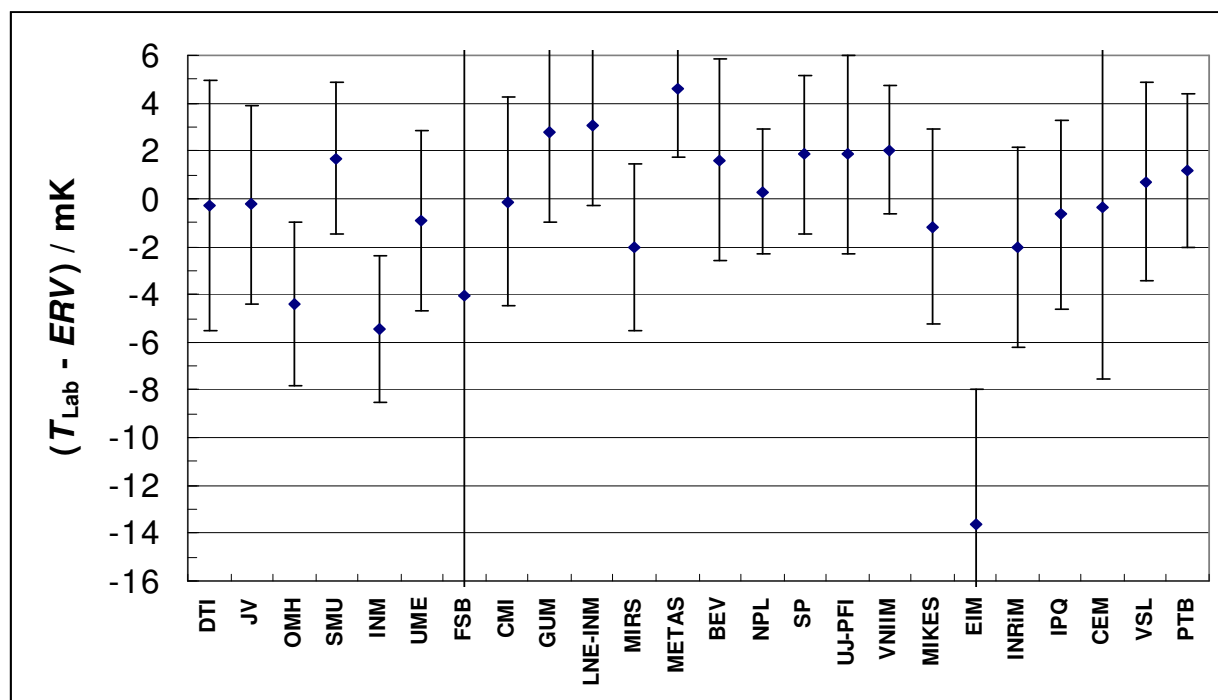
U mjerenjima je LPM učestvovao samo u realizaciji ITS-90 u krutištu aluminija zbog nepostojanja etalonskog otpornika od  $1\ \Omega$  neophodnog za umjeravanje HT SPRT. Izmjerene su tri vrijednosti funkcije  $W(T_{90})$  za termometar HartScientific model 5681 serijski broj 1444, te je u rezultatima iskazana aritmetička sredina. Korištena je fiksna točka krutišta aluminija Isotech ITL-M-17672 i trojna točka vode E11. Tijekom umjeravanja uočene su značajne elektromagnetske smetnje koje su dominirale procjenom nesigurnosti mjerenja.

Rezultate mjerenja funkcije  $W(T_{90})$  u LPM-u s pripadajućom nesigurnošću prikazuje Tabela 38.

**Tabela 38 EURAMET T-K4: Rezultati mjerenja u LPM-u**

$W(T_{90})_{LPM}$	$U_{W(T_{90})/LPM}, k=2$	$W(T_{90})_{LPM} - W(T_{90})_{ERV}$	$E_n$
3,3758356	12,24 mK	-4,08 mK	0,32

Rezultati mjerenja za sve sudionike EURAMET T.K-4 prikazani su grafički, Slika 73, prema [37].



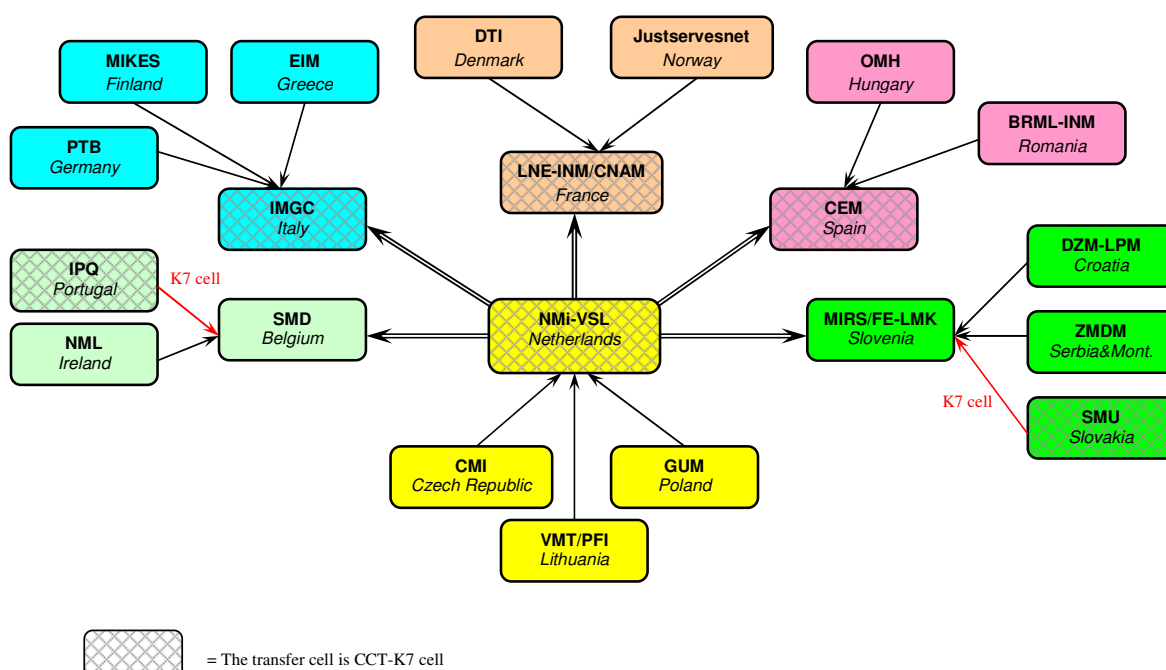
Slika 73 Rezultati mjerenja za sve sudionike Regionalne ključne usporedbe EURAMET T-K4, [37].

### 5.7.2 EURAMET.T-K7

EURAMET T-K7 je regionalna ekstenzija CCT K7 Ključne usporedbe trojnih točaka vode. Inicirana je na sastanku EURAMET TTC 2005. godine u Beču. Za pilot laboratorij je određen NMi VSL (Nizozemska) uz ko-pilote CEM (Španjolska), INRIM (Italija), LNE-INM/CNAM (Francuska), MIRS/FE-LMK (Slovenija), SMD (Belgija) i SMU (Slovačka).

Mjerenja su započeta u srpnju 2007. g. i završena u prosincu 2007. g.

Kao prijenosni etaloni korištene su fiksne točke trojne točke vode. Svaki nacionalni institut pa tako i LPM je usporedio svoju referentnu trojnu točku vode s drugom trojnom točkom vode koju je odredio za prijenosni etalon, te prijenosni etalon dostavio u ko-pilot laboratorij. Ko-pilot laboratorij je usporedio dostavljeni prijenosni etalon nacionalnog instituta sa prijenosnim etalom koji mu je dostavio pilot laboratorij. Pilot laboratorij je usporedio svoj etalon sa 6 trojnih točaka vode koji je dostavio u šest ko-pilot laboratorija, Slika 74.



Slika 74 Organizacija Regionalne ključne usporedbe EURAMET T-K7

Na taj način se preko trojne točke vode pilot laboratorija mogu povezati sve realizacije temperature fazne fronte trojne točke vode u europskim laboratorijima.

U usporedbi je učestvovao 21 nacionalni laboratorij:

BRML-INM (Rumunjska), CEM (Španjolska), CMI (Češka), DTI (Danska), EIM (Grčka), DZM-LPM (Hrvatska), GUM (Poljska), IMGC (Italija), IPQ (Portugal), JV (Norveška), LNE-INM (Francuska), MIKES (Finska), MIRS (Slovenija), NML (Irska), NMI VSL (Nizozemska), OMH (Mađarska), PTB (Njemačka), SMD (Belgija), SMU (Slovačka), SP (Švedska), VMT-PFI (Litva), ZMDM (Srbija)

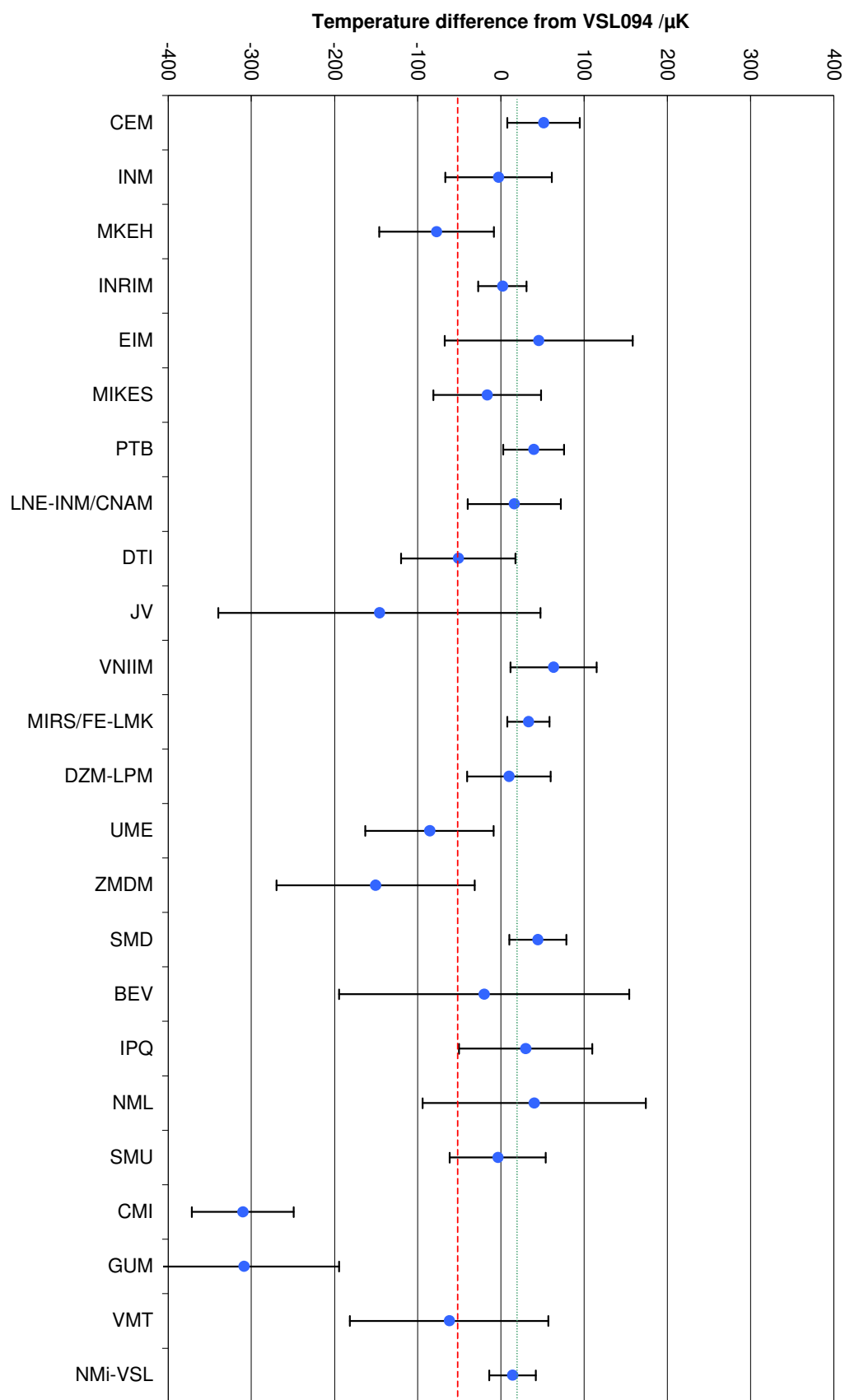
LPM je za usporedbu koristio dvije trojne točke vode proizvođača Isotech model E11. Sam proces mjerenja sastoji se od određivanja očitavanja mosta  $X_{0,01}^{\circ\text{C}}$  u etalonskoj trojnoj točki vode te ponavljanja mjerenja u prijenosnom etalonu. Ako je vremenska razlika između mjerenja vrlo mala može se zanemariti utjecaj etalonskog otpornika, te su ostvarive vrlo male nesigurnosti.

Rezultati usporedbe etalonske trojne točke i prijenosnog etalona ( $T_{\text{etalon}} - T_{\text{prijenos}}$ )<sub>LPM</sub> izmjereni u LPM-u, te izračunata razlika prema etalonu pilot laboratorija prikazani su tablično, Tabela 1.

Tabela 39 Rezultati mjerenja u LPM-u za EURATMET T-K7

$(T_{\text{etalon}} - T_{\text{prijenos}})_{\text{LPM}}$	nesigurnost, $k=1$	$T_{\text{etalon LPM}} - T_{\text{NMI VSL}}$	$E_n$
4,9 $\mu\text{K}$	45 $\mu\text{K}$	9,6	0,20

Razlika svakog pojedinog učesnika usporedbe prema etalonskoj trojnoj točki vode pilot laboratorija NMI VSL prikazana je grafički, Slika 75. Rezultati usporedbe objavljeni su u [113].



**Slika 75** Rezultati usporedbe EURAMET T-K7. Izračunate razlike učesnika usporedbe prema etalonu laboratorija NMI-VSL. Lijeva vertikalna crtkana linija predstavlja referentnu vrijednost usporedbe, a desna SI definiciju trojne točke vode.

### 5.7.3 EURAMET projekt 1127

Cilj bilateralne usporedbe EURAMET Projekt 1127: „*Bilateral comparison of triple point of mercury and melting point of gallium*“ je analiza realizacije temperature trojne točke žive (-38,8344 °C) tališta galija (29,7646 °C) između slovenskog nacionalnog etalona MIRS/UL-FE/LMK i hrvatskog nacionalnog etalona HMI/FSB-LPM.

Mjerenja su izvršena tijekom 2009. godine, prvo u LPM-u, zatim u slovenskom nacionalnom etalonu te ponovo u LPM-u.

Izmjerene su tri vrijednosti funkcije  $W(T_{90})$  za termometar HartScientific model 5681, te je u rezultatima iskazana aritmetička sredina. Korištena je fiksna točka trojne točke žive Isotech ITL-M-17724, tališta galija ITL-M-17401 i trojna točka vode E11.

Rezultati mjerenja prikazani su tablično i grafički:

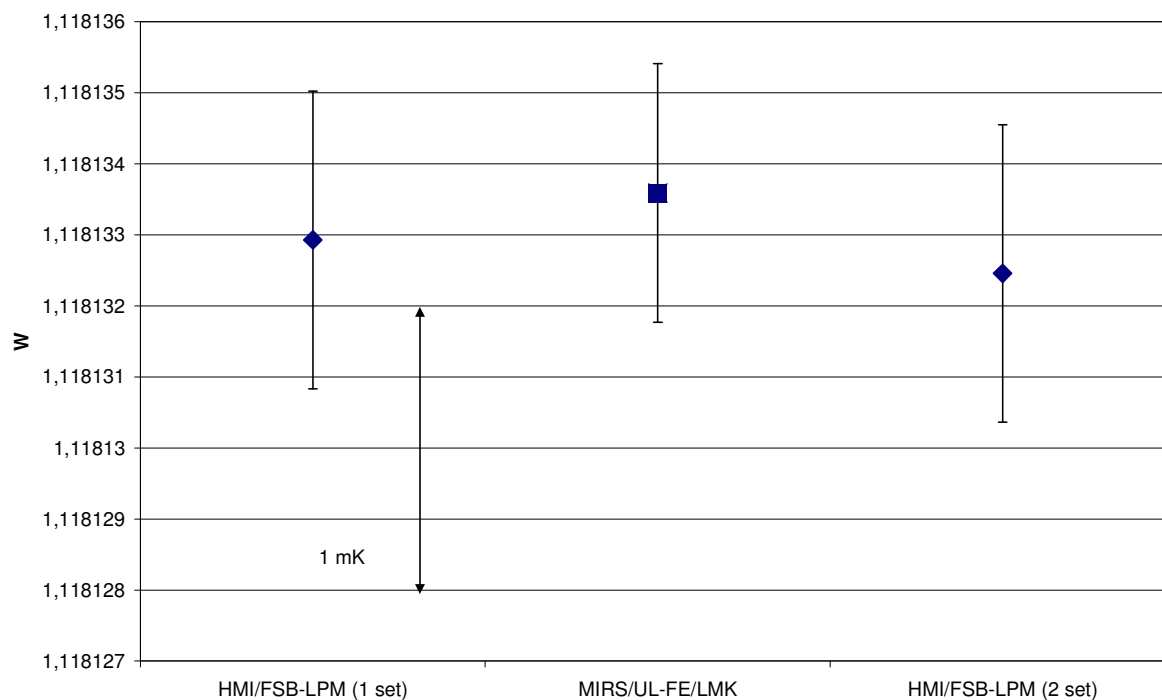
**Tabela 40 Rezultati usporedbe EURAMET Projekt 1127: temperatura trojne točke žive,**

	$W(T_{90})_{LPM}$	$U_{W(T_{90})/LPM}, k=2$	$W(T_{90})_{LPM} - W(T_{90})_{MIRS/LMK}$	$E_n$
1. mjerenje	0,844157432	0,55 mK	2,78 mK	3,32
2. mjerenje	0,844157096	0,55 mK	2,71 mK	3,23

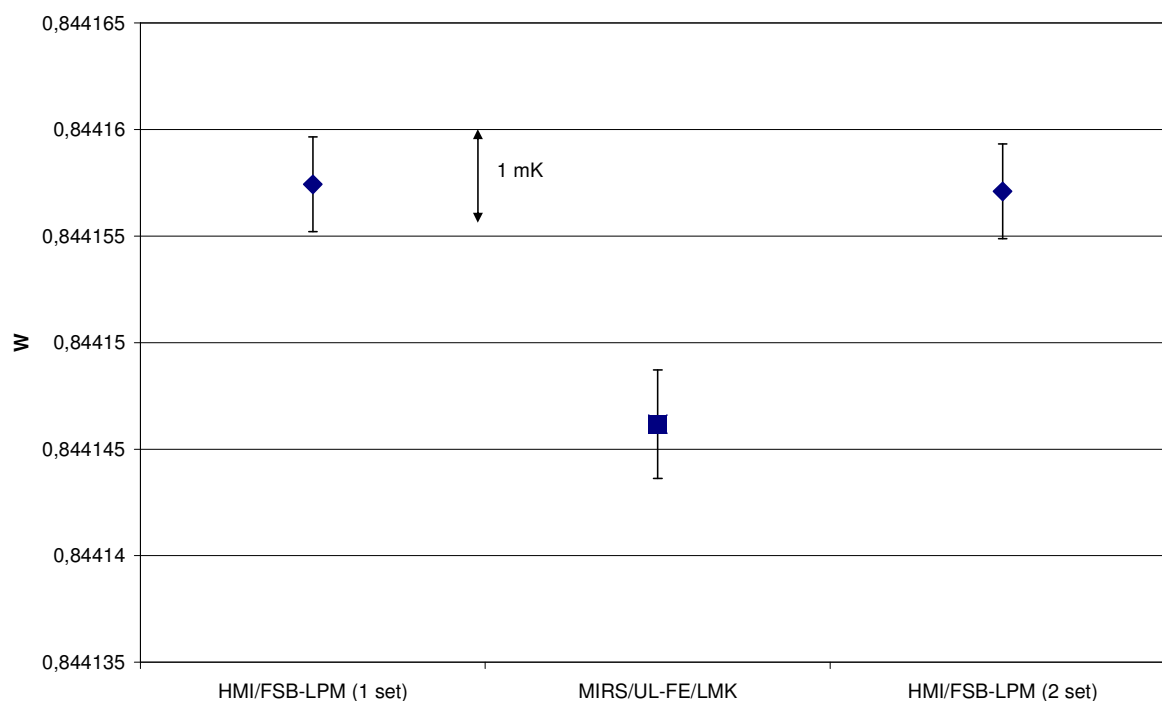
**Tabela 41 Rezultati usporedbe EURAMET Projekt 1127: temperatura tališta galija,**

	$W(T_{90})_{LPM}$	$U_{W(T_{90})/LPM}, k=2$	$W(T_{90})_{LPM} - W(T_{90})_{MIRS/LMK}$	$E_n$
1. mjerenje	1,118132927	0,53 mK	0,16 mK	0,23
2. mjerenje	1,118132457	0,53 mK	0,28 mK	0,40

Rezultati usporedbe objavljeni su u [114].



**Slika 76** Rezultati bilateralne usporedbe EURAMET 1127: temperatura trojne točke žive



**Slika 77** Rezultati bilateralne usporedbe EUROMET 1127: temperatura tališta galija

#### 5.7.4 EURAMET Projekt 1144

Bilateralna usporedba EURAMET Projekt 1144 imala za cilj analizirati primarna ostvarenja ITS-90 u području od  $-40^{\circ}\text{C}$  do  $419^{\circ}\text{C}$  između laboratorija hrvatskog nacionalnog instituta HMI/LPM i njemačkog nacionalnog instituta PTB.

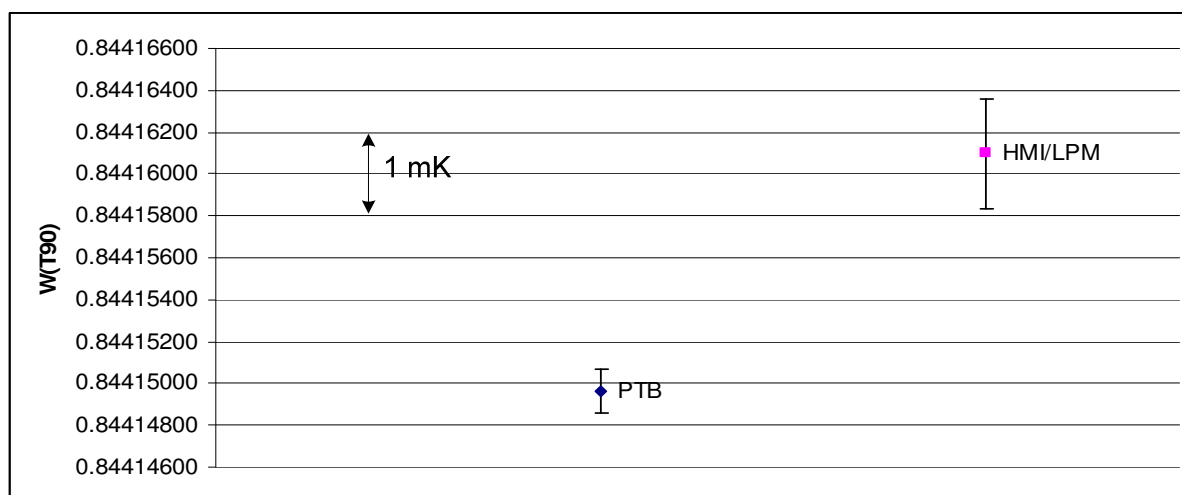
Mjerenja su provedena tijekom 2009. i početkom 2010. godine. Kao prijenosni etalon korišten je etalonski platinski otpornički termometar HartScientific model 5681. Izmjerene su tri vrijednosti funkcije  $W(T_{90})$  za prijenosni etalon, te je u rezultatima iskazana aritmetička sredina.

Korištena je fiksna točka trojne točke žive Isotech ITL-M-17724, tališta galija ITL-M-17401, krutišta kositra ITL-M-17669 i cinka ITL-M-17671 i trojna točka vode E11.

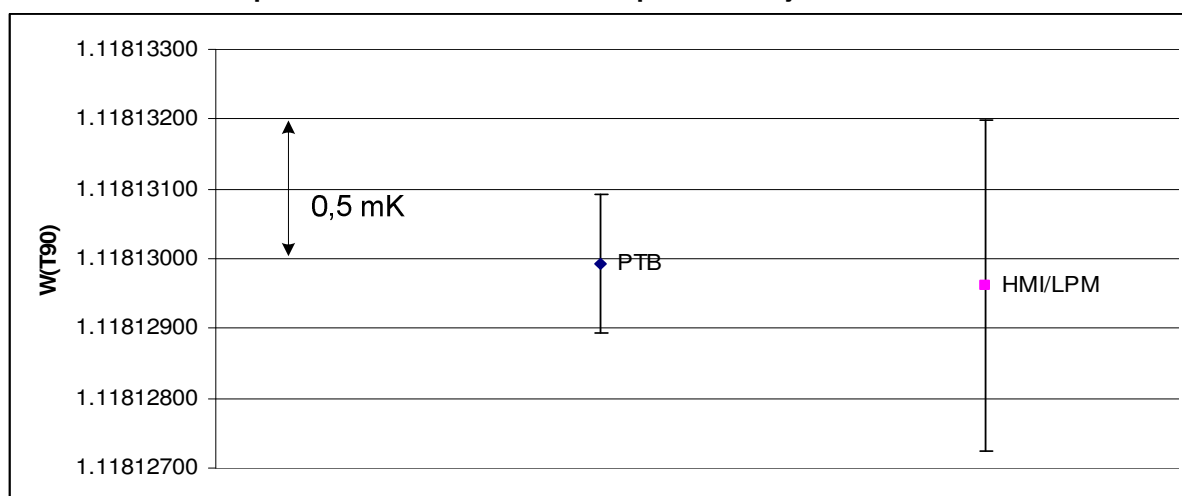
Rezultati mjerenja prikazani su tabelarno i grafički.

**Tabela 42 Rezultati usporedbe EURAMET 1144 za LPM**

	$W(T_{90})_{LPM}$	$U_{W(T_{90})/LPM}, k=2$	$W(T_{90})_{LPM} - W(T_{90})_{PTB}$	$E_n$
TT Hg	0,8441610	0,65 mK	2,81 mK	4,02
T Ga	1,1181296	0,6 mK	-0,08 mK	0,11
K Sn	1,8927219	2,5 mK	-0,36 mK	0,13
K Zn	2,5687627	3,8 mK	-4,66 mK	1,16

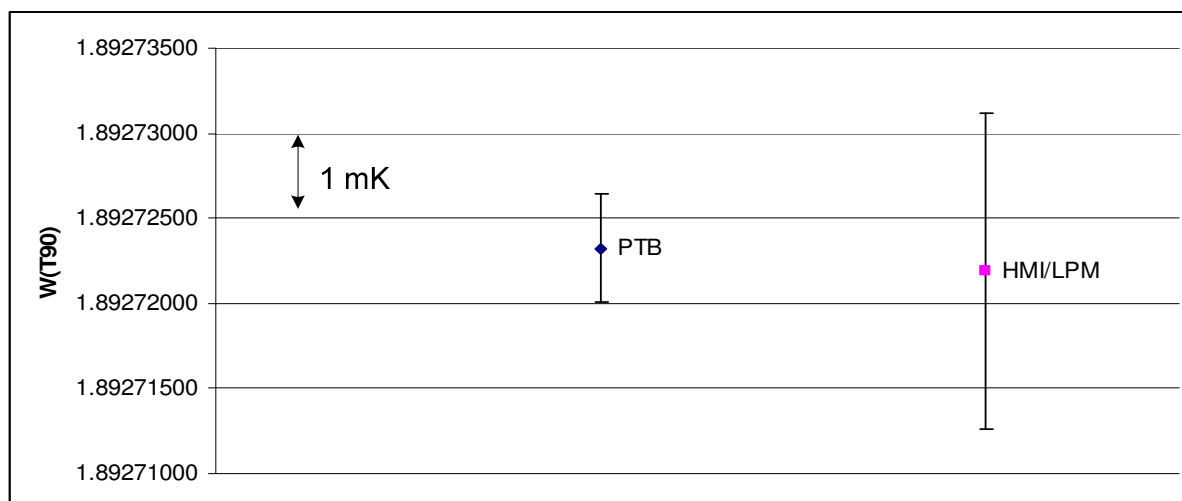


**Slika 78 Rezultati usporedbe EURAMET 1144: temperatura trojne točke žive**

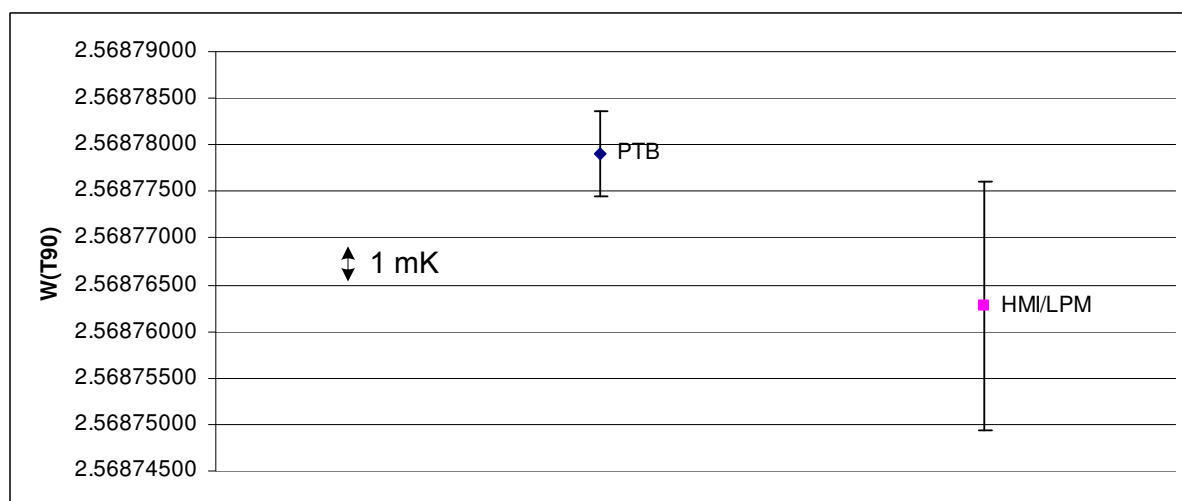


**Slika 79 Rezultati usporedbe EURAMET 1144: temperatura tališta galija**





Slika 80 Rezultati usporedbe EURAMET 1144: temperatura krutišta kositra



Slika 81 Rezultati usporedbe EURAMET 1144: temperatura krutišta cinka

### 5.7.5 EURAMET projekt br. 1167

Međunarodni EURAMET projekt br. 1167: „*Comparison of the realisations of the ITS-90 over the range of 83,8058 K to 692,677 K*“ imala je za cilj usporediti realizacije ITS-90 u području od trojne točke argona (-189,3442 °C) krutišta cinka (419,527 °C). Mjerenja su provedena između ožujka i studenog 2010. godine. Tehnički protokol bio je isti kao i za Ključnu usporedbu CCT-K3.

U usporedbi je učestvovalo 5 nacionalnih laboratorija:

HMI/FSB-LPM (Hrvatska), BOM (Makedonija), DMDM (Srbija), UME (Turska) i MIRS/UL-FE/LMK (Slovenija).

ZA prijenosne etalone odabrana su dva platinska otpornička termometra HartScientific model 5681 i 5699, ali se potonji pokazao kao nestabilan te rezultati mjerenja s tim termometrom nisu korišteni.

Izmjerene su tri vrijednosti funkcije  $W(T_{90})$  za prijenosni etalon u svakoj fiksnoj točki, te je u rezultatima iskazana aritmetička sredina.

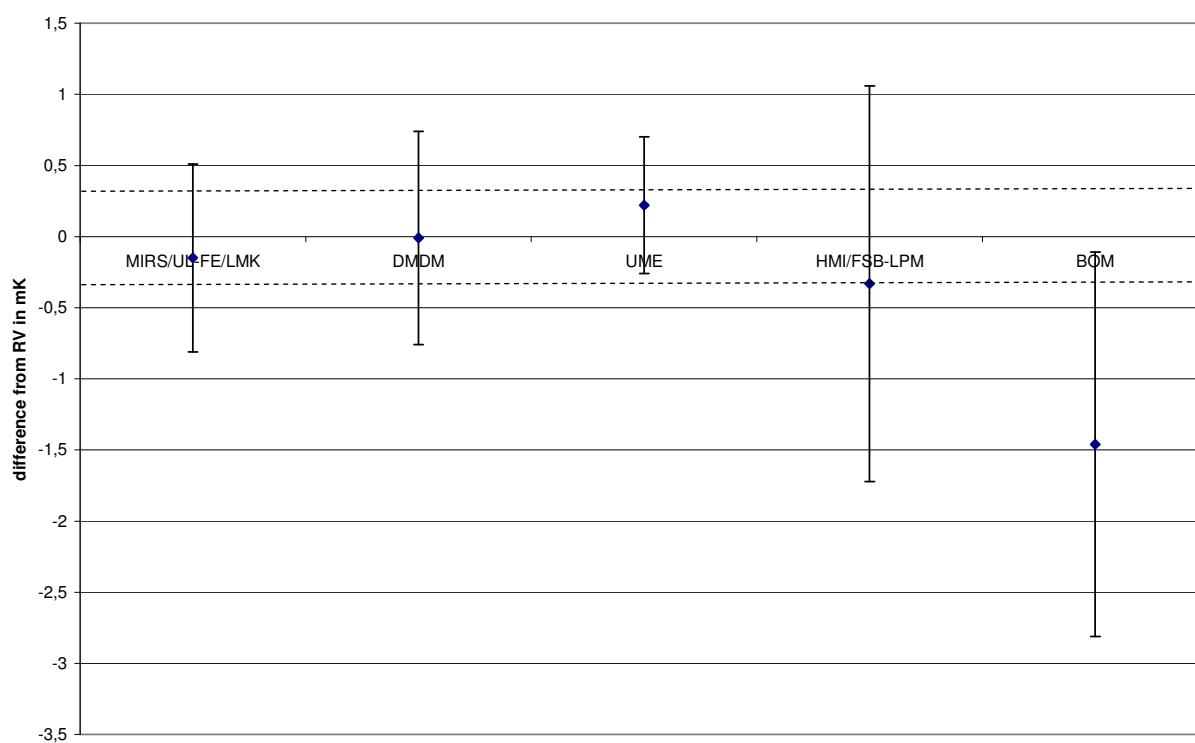
LPM je učestvovao u usporedbi trojnom točkom žive Isotech model „Hg-Slim“, talištem galija ITL-M-17401, krutištem kositra ITL-M-17669 i cinka ITL-M-17671 i trojna točka vode E11.

Iz rezultata svih sudionika usporedbe izračunata je referentna vrijednost  $W(T_{90})_{RV}$ , te su rezultati usporedbe za LPM prikazani tabelarno i grafički:

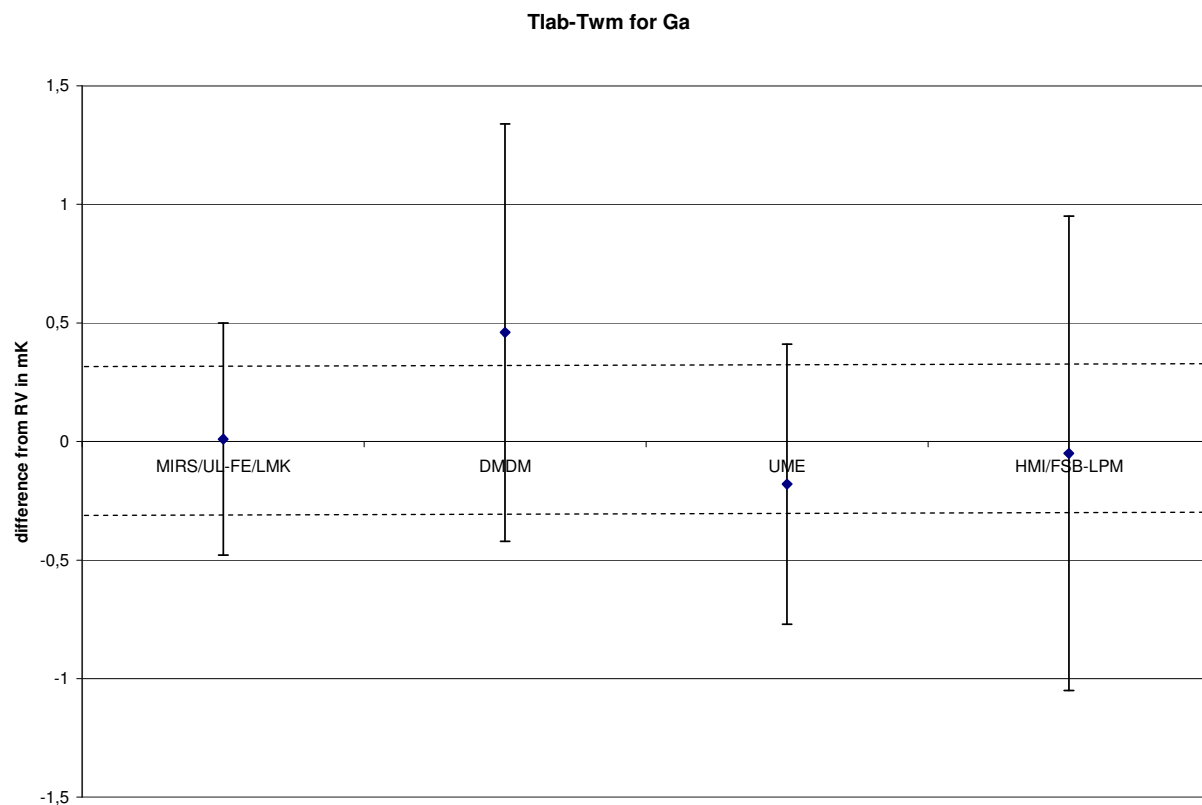
**Tabela 43** Rezultati usporedbe EURAMET 1167 za LPM

	$W(T_{90})_{LPM}$	$U_{W(T_{90})/LPM}, k=2$	$W(T_{90})_{LPM} - W(T_{90})_{RV}$	$E_n$
TT Hg	0,844145648	1,36 mK	-0,33 mK	0,23
T Ga	1,118132627	0,96 mK	-0,05 mK	0,05
K Sn	1,892739477	2,4 mK	0,00 mK	0,00
K Zn	2,568797289	3,29 mK	-2,04 mK	0,59

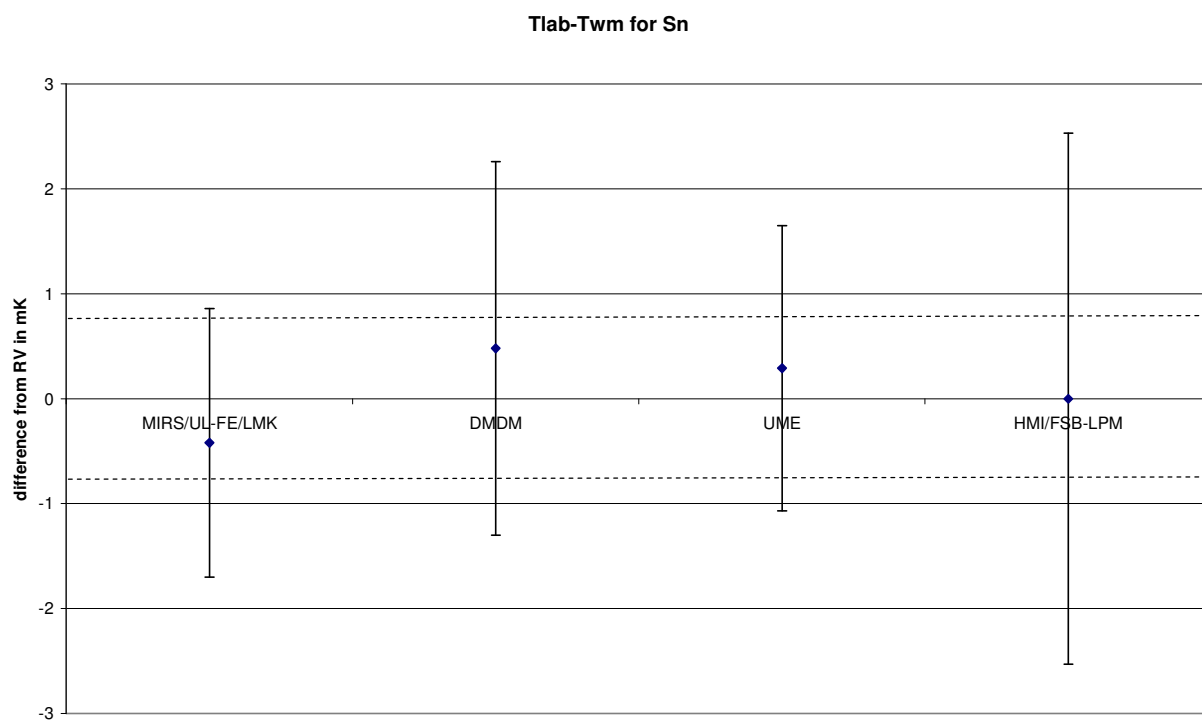
**Tlab-Twm for Hg**



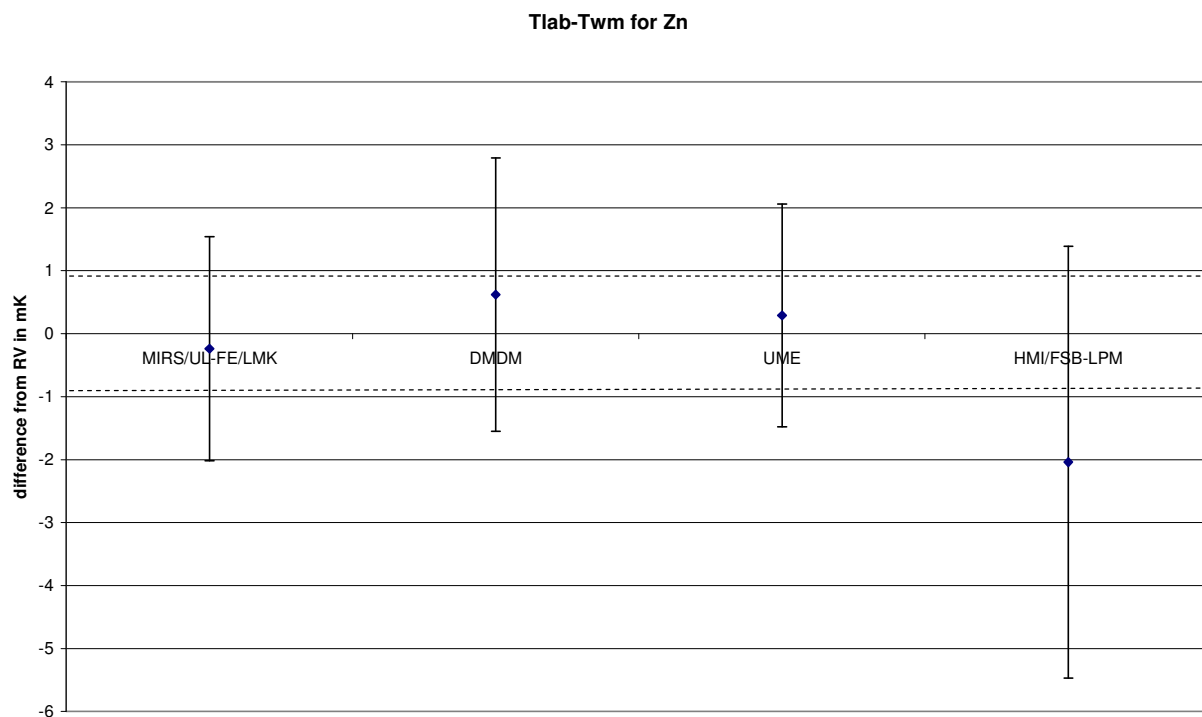
**Slika 82** Rezultati usporedbe EURAMET 1167: temperatura trojne točke žive



**Slika 83 Rezultati usporedbe EURAMET 1167: temperatura tališta galija**



**Slika 84 Rezultati usporedbe EURAMET 1167: temperatura krutišta kositra**



**Slika 85 Rezultati usporedbe EURAMET 1167: temperature krutišta cinka**

## 5.8 Diskusija rezultata provedenih usporedbi

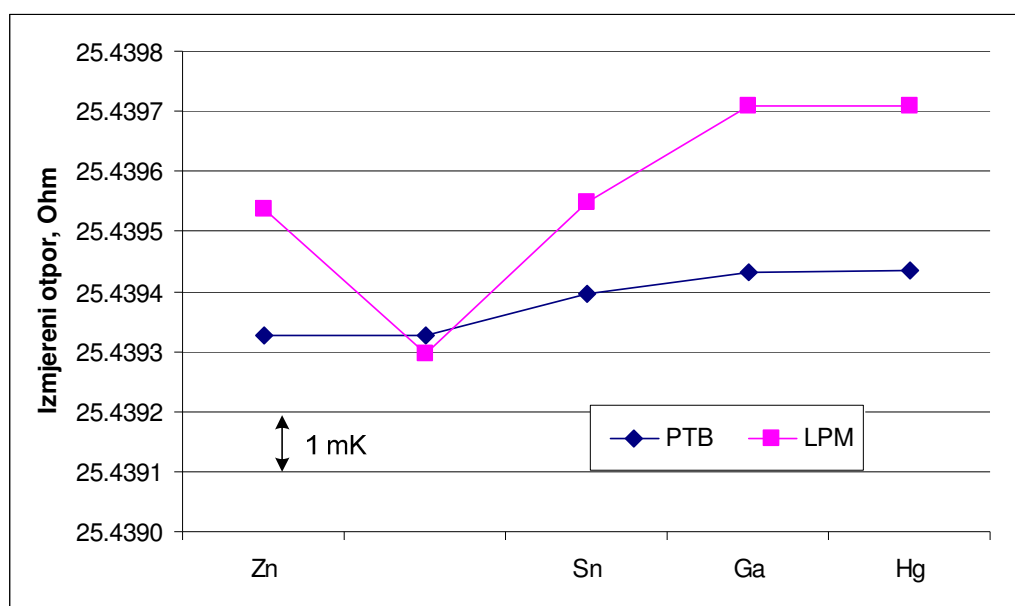
Iz rezultata provedenih usporedbi ostvarenja Temperaturne ljestvice ITS-90 kao primarnog etalona temperature u temperaturnim fiksnim točkama sa ekvivalentnim nacionalnim laboratorijima može se uočiti da je:

- eksperimentalna procedura razvijena u LPM-u je zadovoljavajuća te osigurava optimalnu realizaciju faznih promjena u temperaturnim fiksnim točkama. Razvijena procedura omogućuje ravnopravno uključivanje LPM-a u buduće Ključne usporedbe.
- matematički model pokazao se zadovoljavajućim i kompatibilnim sa realizacijama u drugim nacionalnim institutima. Ovo je posebno bitno pri provođenju analize nesigurnosti, jer omogućuje direktnu usporedbu izvora nesigurnosti između različitih realizacija ITS-90
- na temelju analiza vrijednosti faktora slaganja  $E_n$  za realizaciju ITS-90 krutištu cinka i aluminijsa iz usporedbi EURAMET 820, EURAMET 1144 i EURAMET 1167 može se zaključiti da pretpostavljena vrijednosti ispravka temperature fiksne točke za krutišta aluminijsa i cinka:

$$C_{xt/1} = 0 \quad (117)$$

nije zadovoljena, te su iz rezultata usporedbi izračuna vrijednosti koje se primjenjuju, Tabela 22. Uvrštavanjem navedenih ispravaka vrijednosti temperature sve vrijednosti faktora slaganja postaju manje od,  $E_n < 1$ .

- analizom rezultata provedenih usporedbi realizacije ITS-90 u trojnoj točki žive EURAMET 1127 i EURAMET 1144, zaključeno je da je kontejner fiksne točke ISOTECH ITL-M-17724 puknuo. Fiksna točka je povučena iz upotrebe i zamijenjena fiksnom točkom model ISOTECH „Slim Hg“ koja je korištena za vrijeme usporedbe EURAMET 1167, te je pokazala dobre rezultate.
- analiziranjem rezultat usporedbi pogotovo onih koje zahtijevaju duže vrijeme provođenja zaključeno je da termostatisane komore proizvođača Tinsley ne zadovoljavaju specifikacije proizvođača. Analizom rezultat usporedbe EURAMET 1144 ustanovljeno da je izmjerena vrijednost otpora korištenog termometra prilikom mjerenja trojnoj točki vode  $R(0,01)$  nakon mjerenja u metalnim fiksnim točkama značajno veća u LPM-u nego u PTB-u, iako je korišten stabilni termometar. Interval izmjerenih vrijednosti je bio 4 mK u LPM-u, dok je promjena u PTB-u iznosila 1 mK za isti termometar u istim uvjetima.



**Slika 86** Promjena izmjerene vrijednosti  $R(0,01)$  tijekom usporedbe EURAMET 1144. Vidljiv je efekt termostatisirane komore Tinsley na skoku vrijednosti rezultata mjerenja u LPM-u

Analizom zapisa o mjerenju i kontrolnim mjerenjima zaključeno je da je doprinos zbog temostatiranih komora Tinsley tijekom mjerenja bio na razini 2,5 mK. Iz tog razloga su komore izbačene iz upotrebe, te su time mjerne nesigurnosti snižene.

## 6 Nova metoda prijenosa sljedivosti sa ITS-90 na mjerila temperature

### 6.1 Usporedbeno umjeravanje

Usporedbeno umjeravanje je najčešće korištena tehnika prijenosa sljedivosti na različite vrste osjetnika, kako u industrijskoj primjeni tako i u umjernim laboratorijima. Složenost i visoki troškovi primarnog ostvarenja etalonskih veličina ne omogućuju ekonomičnu i vremenski prihvatljiv prijenos sljedivosti, a vrlo često male nesigurnosti primarnih realizacija etalona ne donose značajnu korist korisniku mjerila.

Svi laboratoriji imaju za cilj vršiti prijenos sljedivosti sa svojim mjernim sposobnostima (*Calibration and measurement Capabilities*, CMC), koje ovise o razini znanja te su ograničene etalonima, metodama prijenosa sljedivosti i upotrijebljenoj opremi.

U prijenosu sljedivosti temperature uobičajena su dva koraka: primarna realizacija, koja je opisana u prethodnim poglavljima, i prijenos ostvarene temperaturne ljestvice na sekundarne etalone i mjerila. Za prijenos sljedivosti temperature na sekundarne etalone uvijek se koristi metoda usporedbenog umjeravanja.

Takva metoda teoretski se zasniva nultom zakonu termodinamike prema kojem vrijedi:

“Ako je neko tijelo A u toplinskoj ravnoteži s tijelom B i s tijelom C, onda su i tijela B i C u međusobnoj toplinskoj ravnoteži”.

U praksi to znači uspostavu tijela „A“ u kome je moguće kontrolirati temperaturu u prostoru (aksijalni i radijalni gradijenti) te u vremenu (stabilnost temperature kroz vrijeme). Takav dio prostora naziva se zona kontrolirane temperature. Etalon umjeren primarnom metodom ili sljediv prema primarnoj realizaciji Temperaturne ljestvice ITS-90 koristi se za određivanje temperature zone, a istovremeno se očitava izlazni signal termometara koji se umjeravaju a kojima su osjetnici uronjeni u zonu. Pri prijenosu sljedivosti metodom usporedbenog umjeravanja tri su glavna izvora nesigurnosti:

- nesigurnost etalona,
- utjecaj zone kontrolirane temperature,
- nesigurnost termometra koji se umjerava,

Za opću primjenu od interesa je analiza utjecaja prva dva uzroka, nesigurnost etalona i utjecaj zone kontrolirane temperature. Analizom postojećeg budžeta nesigurnosti sekundarnog laboratorija, poglavlje 4.1 dolazi se do zaključka da u ukupnom budžetu nesigurnosti usporedbenog umjeravanja utjecaj zone kontrolirane temperature nosi 25 do 70%, dok etalonski termometar ukupno nosi do 6%, Tabela 44, a literatura pruža slične primjere, [115].

**Tabela 44 Prikaz utjecaja zone kontrolirane temperature i etalonskog termometra na ukupnu nesigurnost usporedbenog umjeravanja**

Umjerno područje	Mjerna nesig., $U$ , mK	Utjecaj zone kontr. temp., $U_{ZKT}$ , mK	Udio zone kontr. temperature, $\frac{U_{ZKT}^2}{U^2} \cdot 100\%$	Nesigurnost etalona, $U_E$	Udio etalona, $\frac{U_E^2}{U^2} \cdot 100\%$
-40 °C do 0 °C	10,0	5	25	1,5	2,25
0 °C do 95 °C	10,0	7	49	1,5	2,25
90 °C do 180 °C	12,0	10	69	3	6,25
180 °C do 660 °C	100,0	80	64	10	1

To je razlog da je smanjenje nesigurnosti zbog doprinosa zone kontrolirane temperature pri usporedbenom umjeravanju komplementarni istraživački zadatak uspostavi primarnog etalona temperature, jer primarni etalon bez mogućnosti prijenosa sljedivosti na mjerila ne služi svrsi.

Najčešće korištene fizičke izvedbe zone kontrolirane temperature su kupke, termometrijske peći, toplinske cijevi, fluidizirane kupke i kalibracijski blokovi. U nabrojanim zonama kontrolirane temperature najčešće se još umeću blokovi od metala dobre toplinske vodljivosti kako bi se poboljšala jednolika progrijanost zone i povećala temperaturna inertnost zone što doprinosi stabilnosti. Takvi blokovi s ubušenim rupama za termometre nazivaju se izotermalni blokovi. U nekim primjenama za usporedbeno umjeravanje koristi se i toplinska cijev, kod koje se koristi fazna promjena sa smanjenje temperaturnih oscilacija.

Uspješnost izvedbe zone kontrolirane temperature ovisi o izmjerenim aksijalnim i radijalnim gradijentima unutar izotermalnog bloka, te vremenskoj stabilnosti temperature za vrijeme umjeravanja. Manji radijalni i aksijalni gradijenti te manje oscilacije temperature osiguravaju manje nesigurnosti u prenošenju temperature ljestvice. Zahtjev za malu nesigurnost u izotermalnom bloku povlači male toplinske tokove i vrlo preciznu automatiku upravljanja grijačima, što je kontradiktorno sa zahtjevom na ekonomiku umjeravanje jer rezultira vrlo dugim periodom stabilizacije na određenoj temperaturi te visokim troškovima opreme. Analizom uzroka pojave gradijenata i stabilnosti, uočljivo je da je u pitanju među djelovanje sustava upravljanje, prijelaza topline i temperaturnih karakteristika izotermalnog bloka (vodljivost i toplinski kapacitet), što se najčešće modelira analognim kapacitivno-otporničkim krugom, [116]. Poboljšanja i optimizacije izotermalnog bloka u pravilu više nije moguće jer se radi o jednostavnom elementu. Stoga poboljšanja dosadašnjih laboratorijskih sustava idu u smjeru optimizacije automatike grijača odnosno hladila. Drugu krajnost u smislu smanjenja gradijenata i povećanja stabilnosti predstavljaju metode umjeravanja u toplinskoj cijevi koja omogućuje male temperaturne gradijente uz značajne financijske uloge, te složeniju upotrebu.

Značajke izotermalne zone mogu se ispitati pomoću više metoda. Sve korištene uključuju korištenje najmanje dva termometra kojima se fizički mijenjaju mjesta i prate promjene u očitanjima, te prati očitavanje u dužem periodu za procjenu stabilnosti. Pri tome se mogu koristiti umjereni termometri, [117] te se koristiti njihovim očitanjima. Kod takvih apsolutnih metoda javlja se nesigurnost procjene utjecaja zone zbog



nesigurnosti umjeravanja termometra. Kod relativnih metoda mogu se koristiti umjereni ili neumjereni termometre pri čemu se nakon prvog očitavanja termometrima zamijene mjesta te se izvrši drugo očitavanje. Iz razlike u prvom i drugom očitavanju termometara može se izračunati razlika temperatura na mjernim mjestima, [118].

Ukupan doprinos izotermalne zone izražen kao standardna nesigurnost  $u_{zkt}$  računa se iz najvećih izmjerenih gradijenata u radijalnom smjeru  $\Delta T_{rad}$ , aksijalnom smjeru  $\Delta T_{aks}$  te najveće zabilježene temperaturne razlike u nekom vremenskom periodu  $\Delta T_{stab}$ , uz pretpostavku kvadratne razdiobe:

$$u_{zkt}^2 = \left( \frac{\Delta T_{rad}}{2\sqrt{3}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta T_{aks}}{2\sqrt{3}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta T_{stab}}{2\sqrt{3}} \right)^2 \quad (118)$$

## 6.2 Opis nove metode

S ciljem ispitivanja mogućnosti da se na ekonomičan način poboljšaju karakteristike izotermalne zone pri usporedbenom umjeravanju, uvedena je metoda stabilizacije temperature u zoni pomoću fazne promjene na sličan način kao pri primarnoj realizaciji. Osnovna razlika je da temperatura fazne promjene ne predstavlja etalon temperature kao kod primarne realizacije, već se koristi kako bi se osigurala prostorna homogenost i vremenska stabilnost temperature izotermalne zone. Za potrebe ispitivanja koncepta u LPM-u je konstruirana višeuložna fiksna točka (VFT) sa četiri uložne cijevi koje omogućuju da se istovremeno mogu umjeravati tri termometra. Odabirom pogodnog materijala kojim će se napuniti VFT odabire se temperatura fazne promjene pa time i temperatura umjeravanja u takvoj izotermalnoj zoni. Odabirom više materijala u nekom području, može se pokriti potreba za umjeravanjem u diskretnim točkama područja sa vrlo niskom nesigurnošću.

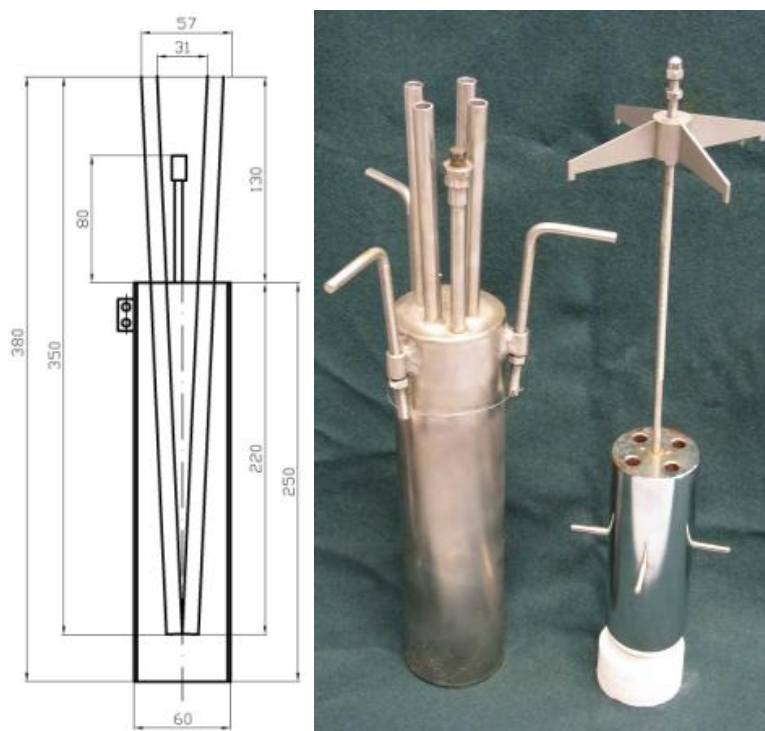
Sličan princip postoji i kod usporedbenog umjeravanja u toplinskim cijevima. Prednost toplinskih cijevi je što mogu ostvariti bilo koju temperature u kontinuiranom temperaturnom području za umjeravanje [119] za razliku od VFT-a koja za svaku fizikalnu realizaciju ostvaruje jednu temperaturu. Toplinske cijevi pri usporedbenom umjeravanju mogu ostvariti gradijente na razini nekoliko milikelvina [120] u području do 250 °C, do dvadesetak milikelvina u području do 660 °C [121] ako se koristi sustav za upravljanje tlakom u cijevi. Najveći nedostatak toplinskih cijevi pri usporedbenom umjeravanju je tehnička složenost izvedbe sustava za upravljanje tlakom [119], što praktički sprječava širu upotrebu izvan znanstvenih laboratorija. Drugi, isto tako ograničavajući aspekt kod korištenja toplinskih cijevi je sigurnosni, jer su prisutne pare reaktivnih elemenata (amonij, živa, natrij, kalij, cezij) koji mogu biti na visokim temperaturama i visokim tlakovima, što predstavlja veliku potencijalnu za rad s toplinskim cijevima [122]. Cijena sustava s toplinskim cijevi u kojima je moguće usporedbeno umjeravanja kreću se od 20 000 EUR na više, a za pokrivanje najčešće korištenih područja potrebno je nabaviti dva sustava.

U konceptu VFT u sadašnjoj fazi koristi se fazna promjena na liniji napetosti tekućekruto, te nema opasnosti od potencijalnih sigurnosnih ugroza. Prostorna temperaturna uniformnost zone i vremenska stabilnost osiguravaju se entalpijom fazne promjene. Promjena toplinskog toka koja uzrokuje oscilacije kod metode s izotermalnim blokom kod VFT pridonosi bržoj ili sporijoj promjeni položaja fazne

promjene, s time da temperatura ostaje nepromijenjena. Iz istog razloga se za regulaciju temperature mogu koristiti jednostavni i cijenom pristupačni upravljački sustavi. Za razliku od primarne realizacije, gdje cijena nabavke čistog materijala velike nominalne čistoće predstavlja značajan iznos, VFT se može puniti jeftinim materijalom male nominalne čistoće i pogodnim slitinama.

Za ispitivanje valjanosti koncepta konstruiran je i izrađen prototip VFT. Radi jednostavnosti rukovanja odabran je materijal sa faznom promjenom bliskoj sobnoj temperaturi, kako da bi se nakon prikupljanja iskustva s prototipom moglo pristupiti izradi VFT-a na višim temperaturama.

Kao polazna točka odabrana je fiksna točka žive korištena za primarnu realizaciju ITS-90 Slika 31. Budući da se u VFT-u mora istovremeno umjeravati više termometara, dimenzije kontejnera su povećane kako bi se smjestilo 4 uložne cijevi. Za materijal kontejnera odabran je nehrđajući čelik tip 304, jer je lakše rukovati s većom količinom žive u čeličnom nego u staklenom kontejneru. Četiri uložne rupe za termometar imaju unutarnji promjer 8 mm, vrhovi su spojeni 30 mm iznad dna VFT-a, dok su u gornjem dijelu razmaknuti da se ručke od termometara ne dodiruju. Ujedno je time da u donjem dijelu oko osjetnika termometra ima najviše materijala kroz koji prolazi za fazna promjena, čime se sprječava stvaranje toplinskih mostova. Vanjski promjer kontejnera je 60 mm, visina 250 mm a visina stupca žive 150 mm. Živa se puni u VFT kroz zavarenu cijev promjera 5mm, koja se nakon punjenja zatvara igličastim ventilom, Slika 87.



**Slika 87** Nacrt i prototip VFT-a. Konvencionalni izotermalni blok

Za punjenje prototipa VFT-a korištena je živa u vlasništvu LPM-a. Nacionalni etalon tlaka koji je također u LPM-u prestao je koristiti brojne manometre i U-cijevi koje su bile punjivom i prešao na nove metode, te je živa iz tih uređaja inače pohranjena u skladištu LPM-a iskorištena za izradu prototipa umjesto da bude poslana na recikliranje. Punjenje je izvršeno pomoću velike injekcije, i ukupna masa upotrijebljene žive je 6250 g. Iznad slobodne površine žive ostavljen je zračni džep

od 70 mm, koji služi za toplinsku izolaciju materijala fiksne točke od gornje površine kontejnera. Tijekom korištenja uložne cijevi VFT-a napunjene su alkoholom radi osiguranja boljeg toplinskog kontakta.

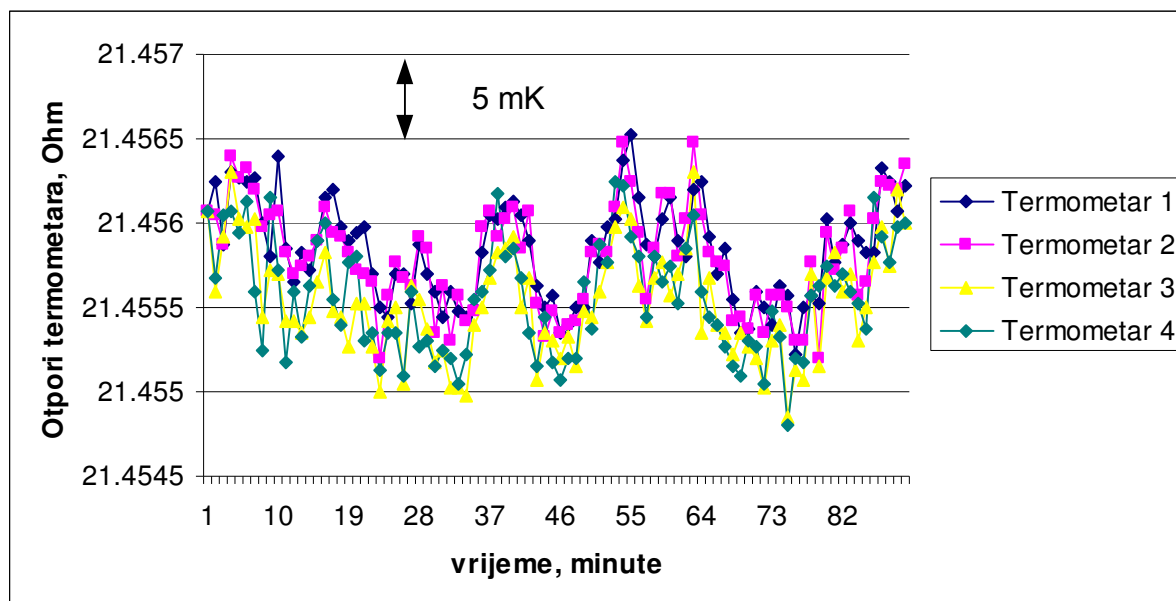
### 6.3 Rezultati usporedbe nove metode s konvencionalnom metodom

Za potrebe provjere koncepta VTF- je izvršena su ispitivanje doprinos zone kontrolirane temperature pri konvencionalnom umjeravanju u izotermalnom bloku te pri umjeravanju pomoću VFT-a. Za mjerenja je odabrana termometrijska kupka Isotech 915 sa vanjskim hladilom, Slika 44. Ta kupka osim za realizaciju trojne točke žive pri primarnoj realizaciji ITS-90 koristi se kao zona kontrolirane temperature u zahtjevnim usporedbenim umjeravanjima od  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Temperatura je mjerena četiri umjerena platinska otpornička termometra, te je njihova točnost dodatno provjerena u trojnoj točki žive. Za očitavanje otpora termometra korišten je izmjenični opornički most ASL F700B sa rezolucijom temperature  $0,25\text{ mK}$ . Termometri su spojeni na preklopnik sa 10 kanala upravljani računalom. Tijekom mjerenja računalo svakih 30 sekundi očitava otpor termometra s mosta, tako da je za očitavanje temperature s četiri termometra potrebno 120 sekundi. Za potrebe grafičkog prikaza očitavanja s mosta normalizirana su, kako i se jednostavnije pokazali na dijagramima.

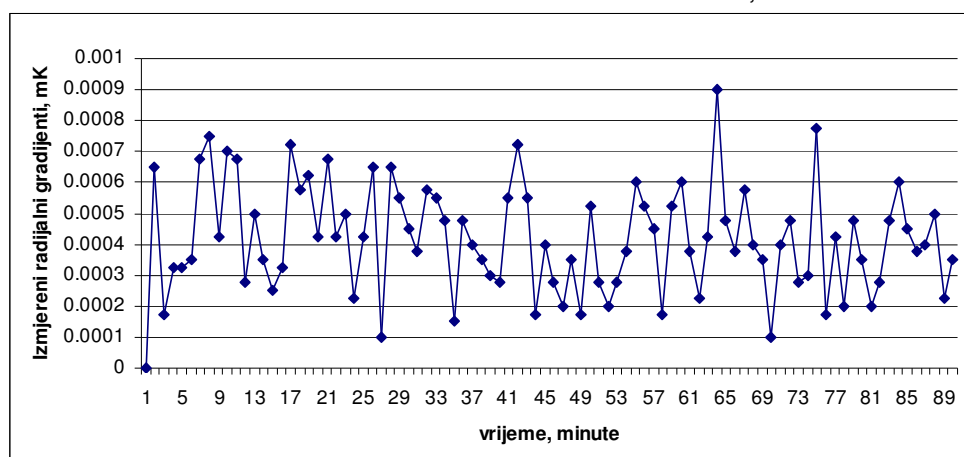
Za potrebe ispitivanja konvencionalne metode umjeravanja korišten je originalni tvornički bakreni izotermalni blok vanjskog promjera 50 mm s četiri rupe za termometre promjera 8 mm. Mjerenje je započeto nakon stabiliziranja temperature u kupki.

Za vrijeme trajanja mjerenja izmjerene su oscilacije temperature u bloku od otprilike  $15\text{ mK}$ , Slika 88.



Slika 88 Oscilacije temperature izmjerene u izotermalnom bloku

Izmjereni radijalni gradijenti prikazani kao razlika izmjerene temperature između termometara kretali su se u iznosu od 2 mK do 6 mK, Slika 89.



**Slika 89 Izmjereni radijalni gradijenti u izotermalnom bloku**

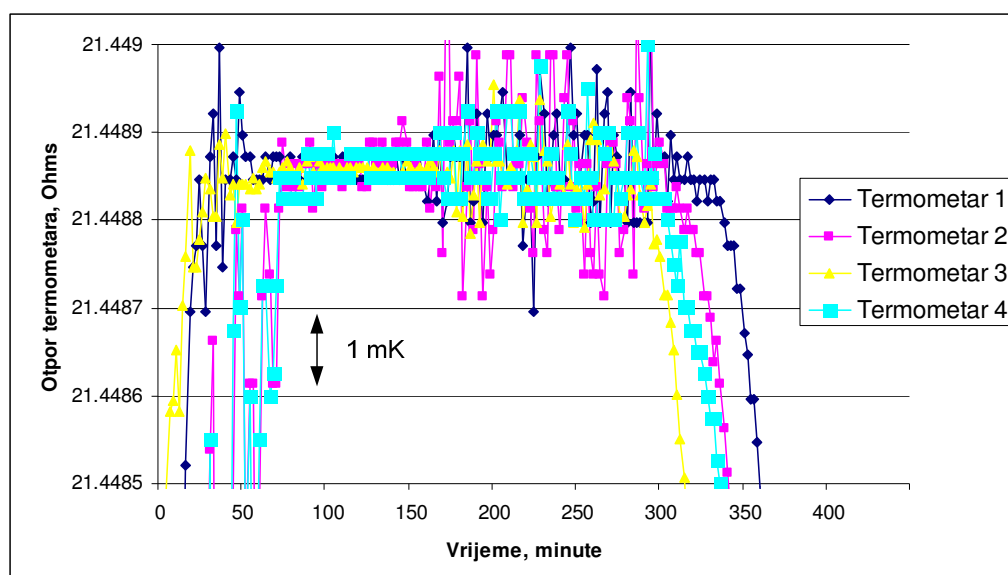
Aksijalni gradijenti izmjereni podizanjem termometra 4 cm s korakom od 1 cm pokazali su razliku od 2 mK.

Ista metodologija testiranja gradijenta i stabilnosti primijenjena je na realizacije fazne promjene u VFT-u.

Korišteni su isti termometri, kupka za realizaciju temperature te termometrijski most. Za postizanje fazne promjene potrebno je regulatoru kupke podesiti temperaturni odmak, odrediti temperaturu kupke ispod krutišta u jednom smjeru fazne promjene odnosno iznad tališta za drugi smjer fazne promjene.

Tijekom izvođenja probnih mjerenja, eksperimentiralo se sa nekoliko iznosa temperaturnih odnaka, a rezultati ispitivanja prikazani su za odmak 0,4 °C i 1,5 °C. To su ujedno i ekstremne vrijednosti. Manji temperaturni odmak nije moguće koristiti je upotrijebljena živa pokazuje efekt pothlađene kapljevine do temperature -0,3 °C ispod temperature krutišta, pa skrućivanje ne bi ni počelo. Kod temperaturnih odnaka većih od 1,5 °C trajanje fazne je od 30 do 35 minuta. To je dovoljno vremena umjeri nekoliko termometara priključenih na preklopnik, jer se svaki termometar mora očitati deset puta. Daljnje povećanje odnaka smanjilo bi trajanje fazne promjene a time i broj termometara koji se mogu umjeriti.

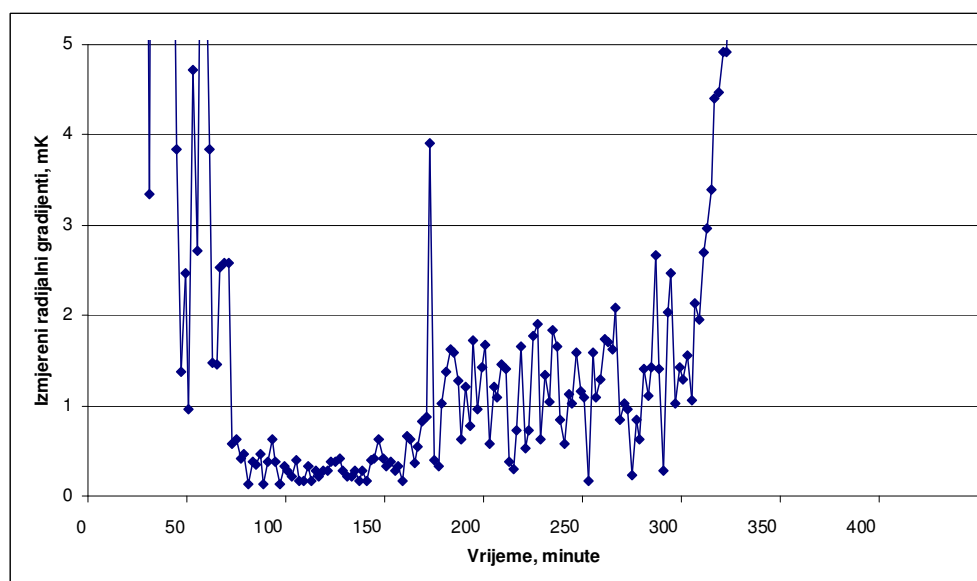
Prvo su prikazani su rezultati mjerenja za skrućivanje materijala VFT-a uz temperaturni odmak od 0,4 °C. Nakon započinjanja fazne promjene, stabilnost zone je bila manja od 5 mK preko 200 minuta i manja od 1 mK gotovo 80 minuta, Slika 90.



**Slika 90 Promjene temperature tijekom skrućivanja VFT-a s odmakom 0,4 °C**

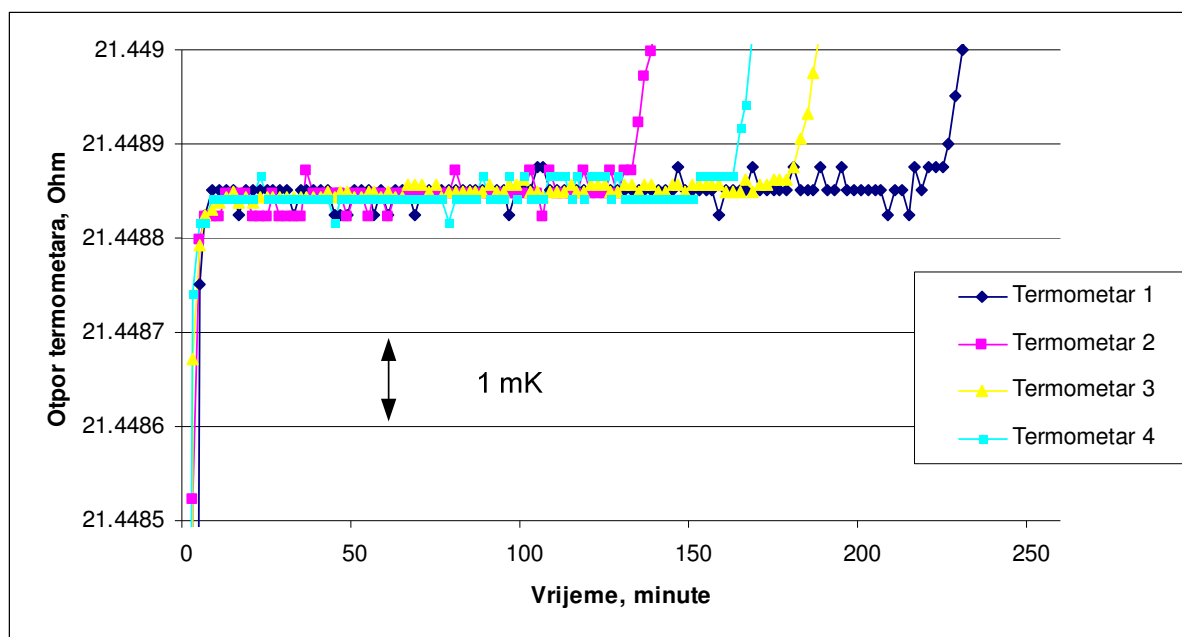
Iz dijagrama se može zaključiti da je zbog sporog kretanja fazne fronte došlo do formiranja većeg broja toplinskih mostova, koji su počeli unositi nestabilnost kupke u očitavanje termometara.

Termometri su izmjerili radijalne gradijente u isto vrijeme manje od 2 mK, odnosno 0,5 mK u 80 minuta, Slika 91.



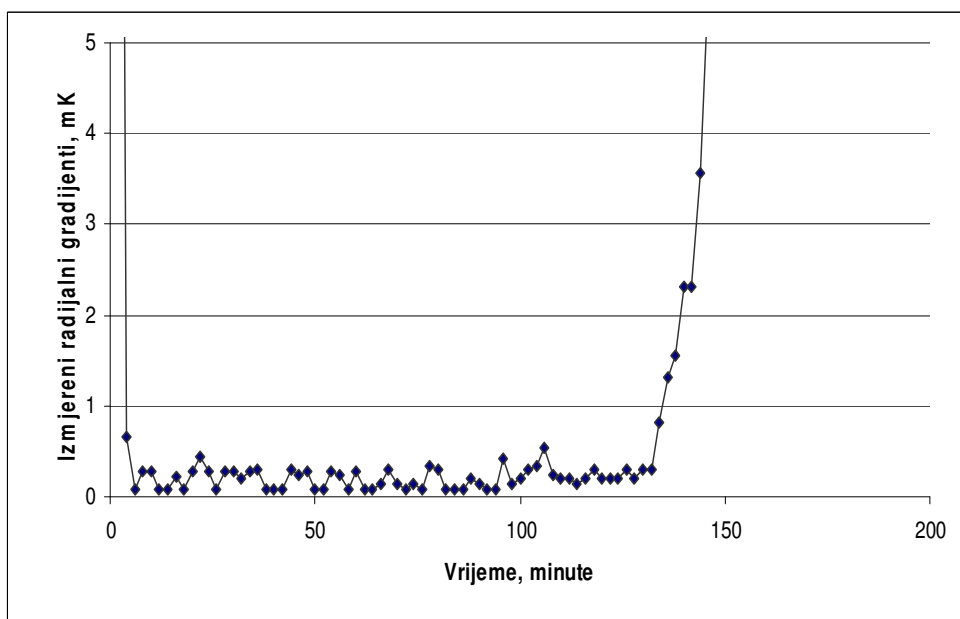
**Slika 91 Izmjereni radijalni gradijenti u VFT-u za vrijeme skrućivanja s temperaturnim odmakom od 0,4 °C**

Prilikom iniciranja taljenja materijala VFT-a sa istim temperaturnim odmakom izmjerena homogenost zone je bila još bolja: radijalna i aksijalna od 0,5 mK za 120 minuta. Aksijalnim pomakom termometara izmjereni su gradijenti iznosu 0,5 mK, Slika 92, Slika 93.



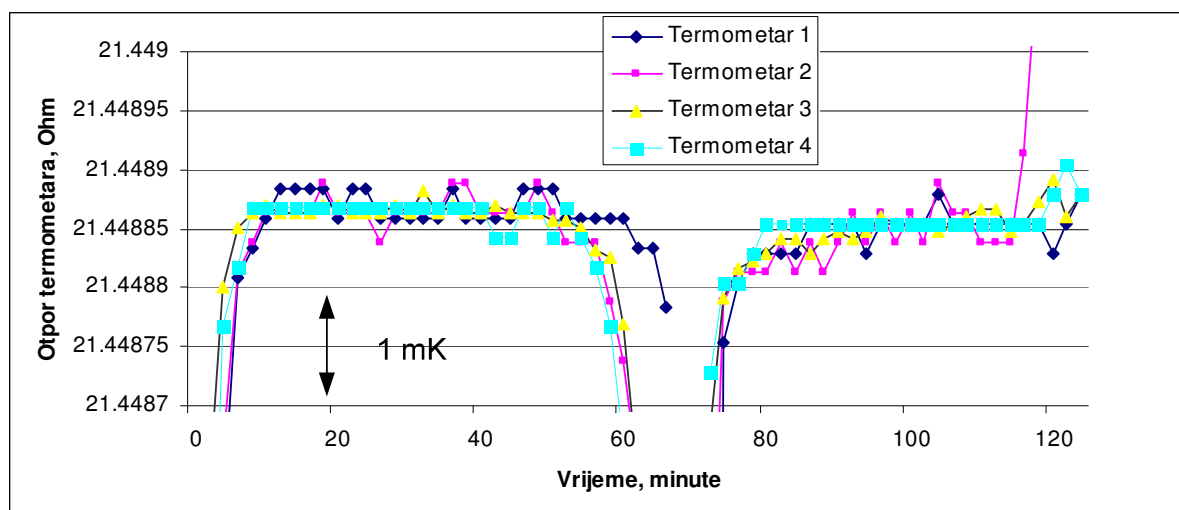
Slika 92 Promjene temperature tijekom taljenja VFT-a s temperaturnim odmakom od 0,4 °C

Iz dijagrama se može zaključiti da je došlo do nejednolikog formiranja fazne fronte, te je u ovom slučaju fronta došla do Termometra 2 dva sata ranije nego do Termometra 1.



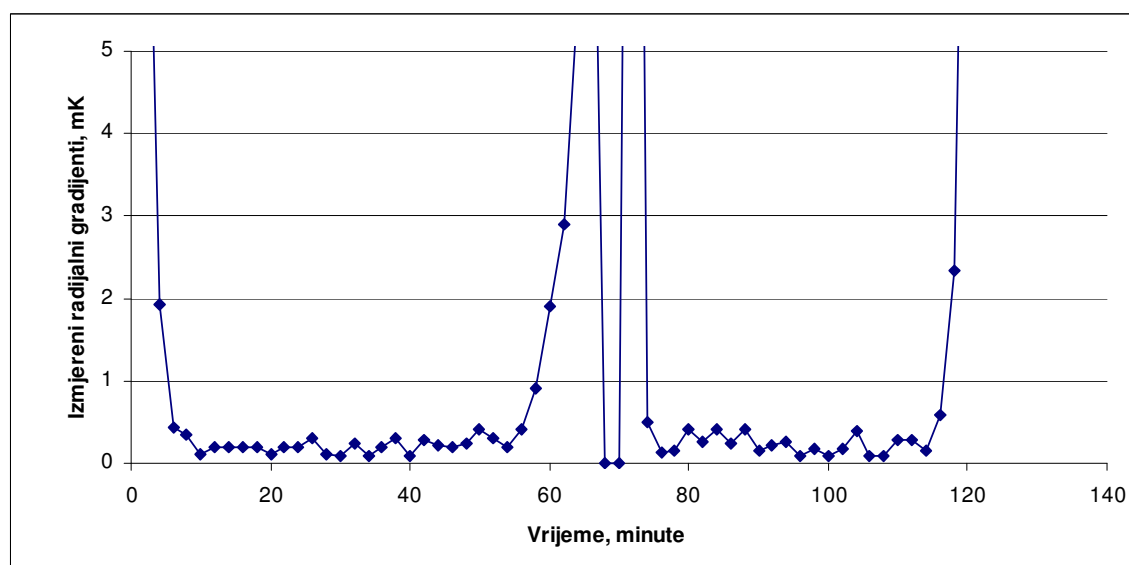
Slika 93 Izmjereni radijalni gradijenti u VFT-u tijekom taljenja s temperaturnim odmakom od 0,4 °C

Korištenje temperaturnog odmaka od 1,5 °C skratilo je trajanje fazne promjene pri skrućivanju i taljenju materijala VFT-a te donijelo bolju stabilnost i manje gradijente. Očito da veća brzina kretanja fazne promjene ne pogoduje stvaranju toplinskih mostova od rastaljenog ili skrutnutog materijala, te da se fronta fazne promjene formira osnosimetrično. Obje fazne promjene prikazane su u istom dijagramu, Slika 94, Slika 95.



Slika 94 Promjene temperature tijekom skrućivanja i taljenja VFT-a sa temperaturnim odmakom od 1,5 °C

Za vrijeme fazne promjene izmjereni gradijenti i stabilnost bili su reda veličine 0,5 mK.



Slika 95 Izmjereni temperaturni gradijenti tijekom skrućivanja i taljenja VFT-a sa temperaturnim odmakom 1,5 °C

Sumarno, rezultati mjerenja gradijenata i stabilnosti prikazani su tablično

Izmjerene razlike	izotermalni blok, mK	VFT, skrućivanje odmak 0,4 °C	VFT, taljenje odmak 0,4 °C	VFT, taljenje i skrućivanje odmak 1,5 °C
Radijalno, $\Delta T_{rad}$	6	5	0,5	0,5
Aksijalno $\Delta T_{aks}$	2	2	0,5	0,5
Stabilnost, $\Delta T_{stab}$	15	0,5	0,5	0,5

### **Analiza rezultata mjerenja**

Iz rezultata mjerenja vidljivo je da je koncept VFT pokazao potencijal za daljnje istraživanje i razvoj. Upotrebom fazne fronte utjecaj gradijenata u zoni kontrolirane temperature smanjen je za red veličine. U korištenoj temperaturnoj točki to nije značajno po apsolutnom iznosu jer su i gradijenti u bloku manji nego na višim temperaturama, no iz rezultata se vidi da je koncept je potvrdio postavljenu hipotezu. Zanimljivo je da su bolji rezultati postignuti su prilikom upotrebe većeg temperaturnog odmaka, posebno pri korištenju fazne fronte kod skrućivanja. Mali temperaturni odmak daje duže ali nestabilnije fazne promjene, jer očito dolazi do stvaranja toplinskih mostova pri vrhu materijala kojim je punjena VFT. Uložne cijevi za termometre u gornjem dijelu moraju biti razmaknute, kako bi napravile dovoljno mjesta za ručke termometara, te je ostavljeno malo materijala za faznu promjenu. Iz toga se daje zaključiti da VFT zahtijeva veće temperaturne odmake ograničene samo trajanjem fazne promjene koja mora biti dovoljno duga da se umjere termometri.

To je velika prednost jer je cijeli koncept se zasniva na korištenju jeftine industrijske regulacije, koja ima veliku rezoluciju. S takvom regulacijom je lakše namjestiti i držati temperaturni odmak od 1,5 °C nego 0,5 °C.

Ova zapažanja bit će uzeta u obzir prilikom projektiranja sustava sa više VFT u području viših temperatura

## **6.4 Planirani pravci istraživanja**

Analizom rezultata mjerenje tijekom ispitivanja značajki prototipa VFT-a može se zaključiti je koncept uspješan, te će se istraživanja nastaviti. Materijal za punjenje prototipa nije odabran zato što je izražena velika potreba za smanjenjem gradijenata u tom području (iako je smanjenje nesigurnosti umjeravanja zbog zone za red veličine uvijek dobro došlo), nego iz praktičnih razloga, od kojih glavni:

- živa iskorištena za istraživanje je praktički besplatna jer je postojala u laboratoriju
- živa se lako može puniti u kontejnere od nehrđajućeg čelika, pa izrada nije komplicirana
- sa postojećom opremom mogu se jednostavno usporediti rezultati umjeravanja u bloku i u VFT-u

U poboljšanju metode usporedbenog umjeravanja istraživački izazov predstavljaju izotermalne zone iznad 200 °C. Do te temperature koriste se uljne kupke za temperaturnu i vremensku homogenost zone, a nakon toga se prelazi na peći i eventualno toplinske cijevi. Istraživanje stoga treba nastaviti u sljedećim pravcima:

- izrada prototipova VFT-a koji će biti prikladni za više temperature. Pri tome treba voditi računa da ne dolazi do agresivne reakcije između materijala kontejnera i materijala za punjenje VFT-a
- određivanje materijala pogodnih za punjenje VFT-a, tako da se osigura temperatura fazne sa razmakom ne većim od 30 °C do 50 °C. Potrebno je ispitati i svojstva čistih materijala kao i značajke eutektičkih slitina za tu



primjenu. Poseban izazov predstavljaju slitine koje se koriste za izradu prototipova industriji odljevaka, jer imaju ovisno o kemijskom sastavu temperature fazne promjene u razmaku nekoliko stupnjeva celzijusa u području od 30 °C do 300 °C, te su izuzetno jeftine. Nedostatak je da pri skrućivanju povećavaju volumen, pa je izrada kontejnera vjerojatno složenija. Neki od potencijalnih materijala za punjenje prikazani su tablično, Tabela 45.

**Tabela 45 Potencijalni materijali za izradu VFT-a za više temperature**

Glavni materijal u sastavu	Temperatura fazne promjene
Ga/In	15.7 °C
Ga/Sn	20 °C
Ga/Zn	25 °C
Ga	30 °C
In/Sn	117 °C
In	156 °C
Sn/Zn	198 °C
Sn	232 °C
Cd/Zn	256 °C
Pb	327 °C
Au/Si	370 °C
Zn	419 °C
Al/Cu	548 °C
Ge/Sb	590 °C
Sb	630 °C
Al	660 °C
Ag/Cu	779 °C
Ag/Si	830 °C
Ag/Be	881 °C
Ag	962 °C

- projektiranje sustava za vođenje procesom fazne promjene je tehnički izazovan zadatak. Ako se želi ostvariti mogućnost umjeravanja u području od 300 °C sa korakom između temperatura od 50 °C, to znači konstruiranje sustava sa 6 VFP-a u kojima se mogu realizirati fazne promjene, šest zona za postizanje temperatura i pri tome da bi se zadržala izvorna nit koncepta sve mora biti ekonomski prihvatljivo.

Rezultati istraživanja i koncept su do sada imali i komercijalnog odjeka.

Ideja o VFT-u predstavljena je 2007. godine na konferenciji „Tempmeko 2007“, održanoj u Lake Louise, Kanada, a članak je objavljen u časopisu *International Journal of Thermophysics* 2008. g. , [123].

Na konferenciji „Tempmeko 2010“ održanoj u Portorožu, Slovenija, 2010. godine američki proizvođač opreme za temperaturne umjerne laboratorije, INSCO, Puerto Rico / Miami , <http://www.inscotemperature.com/>, predstavio je višeuložnu fiksnu točku punjenu cinkom.

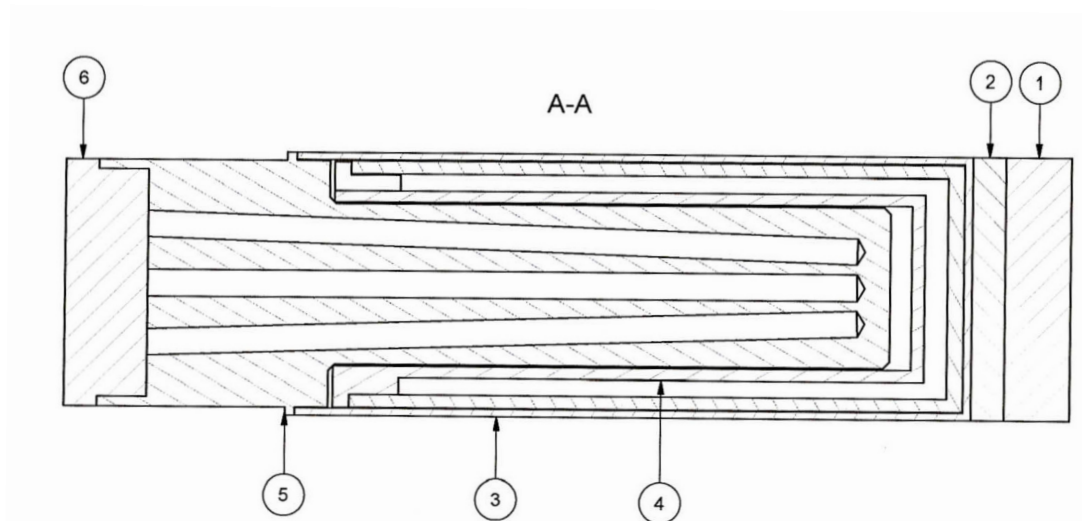


**Slika 96** Predsjednik tvrtke "INSCO" Amparo Velazquez (na slici lijevo) s autorom disertacije koji drži prototip prve komercijalne VFT

Prema izjavi predsjednika kompanije, g. Ampara Velazqueza, prototip su razvili u tvornici koristeći podatke iz članka i prezentacije održane na konferenciji „Tempmeko 2007“ u Kanadi i pokušat će ga komercijalno plasirati na tržište.

Tijekom trajanja konferencije „Tempmeko 2010“ ideja je predstavljena predsjedniku tvrtke „Isotech“ Velika Britanija, jednom od dva najveća svjetska proizvođača umjerne opreme za primarne i sekundarne laboratorije. Gotovo sve fiksne točke korištene za primarnu realizaciju temperaturne ljestvice koja je tema ove disertacije napunjene su u toj tvrtki.

Nedugo nakon konferencije tvrtka „Isotech“ je zatražila odobrenje za rad na daljnjem razvoju i komercijalizaciju koncepta.



**Slika 97 Presjek potencijalnog komercijalnog VFT-a, kako ga vidi tvrtka „Isotech“. VFT je prikazana položeno radi uštede prostora.**

Slika 97 prikazuje presjek potencijalnog komercijalnog VFT-a kako je razrađeno za proizvodnju u tvrtki „Isotech“. Na donjem izolacijskom prstenu (1) i (2) leži kontejner od aluminijske (3) u kome se nalazi unutarnji grafitni kontejner s materijalom za punjenje (4). Termometri za umjeravanje ulaze se u rupe izbušene u grafitnom izotermalnom bloku (5). Izolacija (6) sprječava preveliko odvođenje toplote kroz vrh VFT-a.



## 7 Zaključak

### 7.1 Pregled provedenog istraživanja

U uvodnom dijelu disertacije sažeto su predstavljene dugogodišnje aktivnosti LPM-a u području prenošenja sljedivosti temperature na području Republike Hrvatske, te spomenute razvijene sekundarne metode u prijenosu sljedivosti. S obzirom da su postojeće mjerne sposobnosti LPM-a dostigle razinu nakon koje ne postoji znanstveno i ekonomsko uporište za poboljšanje prijenosa sljedivosti poznatim sekundarnim metodama postavljeni su slijedeći ciljevi istraživanja:

- prijelaz sa sekundarne na primarnu metodu definicije temperature, što uključuje neovisno ostvarenje Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90.
- potvrda valjanosti realiziranog podpodručja Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90 putem usporedbi s ekvivalentnim nacionalnim mjeriteljskim institutima koji održavaju primarnu realizaciju ITS-90 u istom području,
- razvoj poboljšane metode u prijenosu sljedivosti temperature sekundarnog tipa, koja bi omogućila značajno smanjenje nesigurnosti zbog utjecaja zone kontrolirane temperature.

Da bi se ostvarili ciljevi istraživanja postavljena je hipoteza disertacije u dva dijela:

U prvom se tvrdi da je moguće sa postojećim setom temperaturnih fiksnih točaka razviti eksperimentalnu proceduru i matematički model za neovisno ostvarenje Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90 kao primarnog etalona temperature.

U drugom dijelu tvrdi se da će novo razvijeni model višeuložne fiksne točke smanjiti utjecaj zone kontrolirane temperature na nesigurnost usporedbenog umjeravanja za red veličine.

Za potrebe provjere hipoteze disertacije istraživanje je provedeno kombinacijom znanstvenih i inženjerskih metoda, analizom dosadašnjih spoznaja i provođenjem laboratorijskih eksperimenata s ciljem utvrđivanja zakonitosti.

Na kraju poglavlja predstavljena je organizacija istraživanja podijeljena u sukcesivne faze.

U drugom dijelu predstavljen je *per extensum* razvoj metodologije mjerenja temperature od antike preko relativnih temperaturnih ljestvica do definiranja Međunarodnih temperaturnih ljestvica. Predstavljena su recentna istraživanja u području Termodinamičke temperaturne ljestvice, te je eksplicitno predstavljena poveznica između Termodinamičke temperaturne ljestvice i Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90.

U nastavku je prikazana definicija ITS-90, taksativno navedene definicijske točke i opisana metoda interpolacije temperature između fiksnih točaka. Ilustrativno su prikazane izvedbe raznih temperaturnih fiksnih točaka koje su korištene u dosadašnjim eksperimentalnim realizacijama Temperaturne ljestvice ITS-90.

Treće poglavlje bavi se izračunom mjerne nesigurnosti, kako bi se na jednom mjestu napravila referenca za metodu iskazivanje mjerne nesigurnosti u disertaciji.

U četvrtom poglavlju opisuje se motiv za razvoj novog primarnog etalona temperature, te se ekstenzivno opisuju dijelovi etalona sa najvažnijim tehničkim značajkama i izvedenim modifikacijama. Opisana je eksperimentalna procedura za realizaciju fazne promjene te razvoj matematičkog modela definicije Temperature ljestvice ITS-90 u temperaturnoj fiksnoj točki. Opisana su eksperimentalne i praktična metode za procjenu ulaznih veličina matematičkog modela i procjenu mjerne nesigurnosti.

Peto poglavlje sadrži rezultate mjerenja eksperimentalne realizacije Međunarodne temperature ljestvice u području od  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$  podijeljeno na četiri podpodručja. Prikazani su rezultati mjerenja u temperaturnim fiksnim točkama sa punim budžetima nesigurnosti, izračunati polinomi za devijacijsku funkciju koja se koristi za interpolaciju između fiksnih točaka te procijenjena nesigurnost definicije Temperature ljestvice po područjima. U nastavku su prikazani rezultati provedenih međulaboratorijskih usporedbi kojima je potvrđena ravnopravnost ostvarene temperature ljestvice sa onima u drugim europskim nacionalnim etalonima temperature.

U šestom poglavlju predstavlja se novo razvijeni koncept višeuložne fiksne točke, te su predstavljeni rezultati usporedbenog umjeravanja metodom izotermalnog bloka i višeuložne fiksne točke na približno istoj temperaturi. Diskutirani su i različiti temperaturni odmaci potrebni za formiranje fazne fronte u višeuložnoj fiksnoj točki s ciljem pronalaženja optimalnih parametara.

## 7.2 Glavni rezultati rada

Opisanim istraživanjima u Laboratoriju za procesna mjerenja uspješno je izvršeno eksperimentalno ostvarenje Međunarodne temperature ljestvice ITS-90 u području od  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ , što je i bio prvi dio hipoteze disertacije.

Na temelju teorijskih saznanja i praktičnog istraživanja razvijena je eksperimentalna linija koja se sastoji od temperaturnih fiksnih točaka, termometara za interpolaciju te pomoćne opreme. Propisane se eksperimentalno dobivene procedure kojima se ostvaruju realizacije faznih fronti u definicijskim temperaturnim fiksnim točkama. Matematički model umjeravanja razvijen u okviru disertacije uključuje sve poznate ispravaka te omogućuje realnu procjenu mjerne nesigurnosti ulaznih veličina.

Također na temelju matematičkog modela računa se nesigurnost definicije ITS-90 u svakoj fiksnoj točki, te nesigurnost interpolacije temperature između fiksnih točaka. Zajedno, te sastavnice sačinjavaju primarnu realizaciju etalona temperature, bez upućivanja na druge etalone.

Ovime je omogućeno umjeravanje primarnom metodom i to ne samo termometara za potrebe interpolacije između temperaturnih fiksnih točaka, već i direktna usporedba fiksnih točaka, što je i potvrđeno proširenjem akreditacijskog područja od strane njemačke akreditacijske službe.

Proveden je veći broj međulaboratorijskih usporedbi kroz koje je ostvarena ravnopravnost ostvarenja Temperature ljestvice ITS-90 kao etalona temperature s realizacijama u drugim europskim nacionalnim institutima. Kroz analizu rezultata

međulaboratorijskih usporedbi dodatno su procijenjene vrijednosti nekih ispravaka koje inače se ne bi moglo procijeniti drugim metodama, te su izvršene korekcije u matematičkom modelu.

U području sekundarne metode predloženi koncept višeuložne fiksne točke pokazao je da ima značajan potencijal za razvoj. Već na odabranoj temperaturi za koju je izrađen i testiran prototip VFT-a, a u kojoj je utjecaj zone kontrolirane temperature mali po apsolutnom iznosu, koncept VFT-a je dokazao smanjivanje temperaturnih gradijenata za red veličine, te time dokazao drugi dio postavljene hipoteze.

Kvalitetu predstavljenog koncepta potvrđuje i interes komercijalnih proizvođača mjerne opreme koji su počeli samostalno razvijati koncept za tržište.

### **7.3 Mogućnost daljnjeg istraživanja**

Zbog bivalentnosti provedenih istraživanja i mogućnost daljnjeg istraživanja bit će usmjerena na dva pravca:

U području razvoja primarnog etalona istraživanja bi trebalo usmjeriti na slijedeća područja:

- analizom uzroka nesigurnosti i provedenih međulaboratorijskih usporedbi treba izvršiti dodatnu evaluaciju koeficijenta ispravka temperature fiksne točke  $C_{xt/1}$ , za fiksne točke krutišta cinka i aluminija,
- dodatno teorijski i praktično analizirati utjecaj parazitskih tokova, jer je vidljivo da neki europski instituti procjenjuju nesigurnosti na znatno manje veličine, a time bi se smanjila ukupna nesigurnost umjeravanja,
- područje realizacije je prirodno proširiti u području nižih temperatura do temperature trojne točke argona ( $-189,3442\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), za što postoje tehnički preduvjeti te se koristi sličan matematički model. Time bi bilo pokriveno cijelo područje definicije ITS-90 koje se oslanja na etalonski platinski otpornički termometar kao interpolacijsko sredstvo. Za više temperature pokazalo se uputnim koristiti termoparove od plemenitih metala (umjesto visokotemperaturnog platinskog otporničkog termometra, propisanog definicijom ITS-90), te su u tom području do fiksne točke krutišta bakra ( $1084,64\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) već izvršena neka istraživanja.

U području prenošenja sljedivosti temperature na mjerila novo razvijenom metodom višeuložne fiksne točke zanimljivi pravci istraživanja su sljedeći:

- odabir materijala za punjenje seta VFT-a u višim temperaturama s posebnom pažnjom na eutektičke slitine,
- odabir prikladnih materijala za izradu kontejnera VFT-a ovisno o odabranim materijalima punjenja,
- projektiranje sustava za automatizaciju umjeravanja u području koje bi bilo pokriveno setom VFT-a, te izrada procedure takvog umjeravanja,

## Životopis

Tomislav Veliki rođen je Zagrebu 4. svibnja 1970. godine. u Zagrebu. Pohađao je osnovnu školu „Dugave“. Srednjoškolsko obrazovanje nastavio je u CZO „Rade Končar“ u Zagrebu, gdje 1985. godine brani maturalsnu radnju. Na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu diplomirao je 2001. godine na smjeru Strojarske konstrukcije, grupa Zrakoplov i motor, i time je stekao stručno zvanje diplomirani inženjer strojarstva. Poslijediplomski doktorski studij upisao je 2002. godine.

Zaposlio se 1998. godine kao novinar/suradnik u tjedniku „Globus“, a od 2002. do 2011. godine radi na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu kao mlađi asistent pri Zavodu za termodinamiku, toplinsku i procesnu tehniku, Katedra za toplinsku i procesnu tehniku. Sudjeluje na više znanstvenih projekata u okviru kojih je objavio petnaestak radova u znanstvenim časopisima te međunarodnim i domaćim znanstvenim skupovima. Osim nastavnog i znanstvenog rada na području termometrije, sudjeluje i na području akreditacije umjernih laboratorija kao ekspert Hrvatske akreditacijske agencije.

Služi se aktivno engleskim jezikom i pasivno njemačkim jezikom. Oženjen i otac je kćerke.

## Biography

*Tomislav Veliki was born on May 4th 1970. in Zagreb, where he finished elementary school „Dugave“. In 1985. he completed the secondary school CZO „Rade Končar“ in Zagreb. He graduated at Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, at the Department of Machine Design, Airframe and Propulsion in 2001. He enrolled Postgraduate study at the Department of Thermodynamics, Thermal and Process Engineering in year 2002.*

*From 1998. he was employed as journalist at newsweekly „Globus“, and from 2002. to 2011. he was working at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb as a research assistant at the Department of Thermodynamics, Thermal and Process Engineering, Chair of Thermal and Process Engineering.*

*He has participated in several scientific projects and has published 15 articles in scientific journals on foreign and domestic scientific conferences. He is appointed as expert by Croatian Accreditation Agency in field of thermometry.*

*He is married and has one daughter. He is fluent in English and uses German.*



## Literatura:

1. C. S. Cragoe, C. H. Meyers i C. S. Taylor, *The Vapor Pressure of Ammonia*, J. Am. Chem. Soc. **42** (1920), no. 206.
2. M. R. Moldover, J. P. M. Trusler, T. J. Edwards, J. B. Mehl i R. S. Davis, *Measurement of the Universal Gas Constant R Using a Spherical Acoustic Resonator*, Physical Review Letters **60** (1988), no. 4, 249.
3. T. Doiron i J. Stoup, *Uncertainty and Dimensional Calibrations*, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology **102** (1997), no. 6, 647-646.
4. "Round-Table Discussion on Statement of Data and Errors," *Nuclear Instrum. and Methods*, vol. 112, 1979.
5. T. Quinn, *Temperature Scales from Early Days of Thermometry to 21st century*, International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science Tempmeko 2004, LPM-FSB, 2005, str. 1-9.
6. W. E. K. Middleton, *A History Of The Thermometer And Its Use In Meteorology*, Johns Hopkins Press, 1966.
7. L. Michalski, K. Eckersdorf, J. Kucharski i J. McGhee, *Temperature Scales and Classification of Thermometers*, John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
8. S. Marinko, *The Development Of Methods And Instruments For Measuring Temperature From The Thermoscope To The ITS-90*, Measurement Techniques **49** (2006), no. 5, 481-489.
9. T. Eibe i K. Meyer (Editors), *Ole Rømers Adversaria*, Bianco Lunos Bogtrykkeri, Copenhagen 1910.
10. E. Poulsen, "Early Danish Thermometers: The Thermometers Of Ole Rømer.," Opservatorij Copenhagen, Copenhagen, 2010.
11. J. McGhee, "Characteristics of Temperature Measurements," *Handbook of Measuring System Design*, P. Sydenham i R. Thorn (Editors), vol. 1, John Wiley and Sons, 2005.
12. I. E. Cottingham, *High Temperature Gas Thermometry and the Platinum Metals*, Platinum Metals Rev. **31** (1987), no. 4, 196-207.
13. L. B. Hunt, *The Origin of the Platinum Resistance Thermometer*, Platinum Metals Rev. **24** (1980), no. 3, 104-112.
14. H. Preston-Thomas, *Erratum: The international temperature scale of 1990 (ITS-90) (Metrologia (1990) 27, 2 (107))*, Metrologia **27** (1990), no. 2, 107.
15. C. M. Herzfeld, *The Thermodynamic Temperature Scale, Its Definition and Realization*, Temperature; Its Measurement and Control in Science and Industry **3** (1962), no. 1.
16. K. D. Hill, *Is There A Long-Term Drift In Triple Point Of Water Cells?*, Metrologia **38** (2001), no. 1, 79.
17. CIPM, "Recommendation 2: Clarification Of The Definition Of The Kelvin, Unit Of Thermodynamic Temperature ", BIPM, 2005.
18. R. Gainiatini, "Final Report: Consultatns Meeting on Stable Isotopes Standards and Intercalibration in Hydrology and Geochemistry ", I.A.E.A., 1976.
19. CIPM, "Recommendation 1: Preparative Steps Towards New Definitions Of The Kilogram, The Ampere, The Kelvin And The Mole In Terms Of Fundamental Constants," BIPM, 2005.

20. J. Fischer, S. Gerasimov, K. Hill, G. Machin, M. Moldover, L. Pitre, P. Steur, M. Stock, O. Tamura, H. Ugur, D. White, I. Yang i J. Zhang, *Preparative Steps Towards the New Definition of the Kelvin in Terms of the Boltzmann Constant*, International Journal of Thermophysics **28** (2007), no. 6, 1753-1765.
21. B. Wood, *Proposed Changes to the SI: A Glimpse into the Future*, International Journal of Thermophysics **28** (2007), no. 6, 1744-1752.
22. W. Buck, "News from PTB," *TC-T Annual Meeting 2011, Teddington (UK)*, 2011.
23. I. Mills, "Draft Chapter 2 for SI Brochure, Following Redefinitions Of The Base Units.," CIPM (Editor), BIPM, 2010.
24. "Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990," BIPM, Sevres, 1990.
25. H. Preston-Thomas, *The International temperature scale of 1990 (ITS-90)*, Metrologia **27** (1990), no. 1, 3-10.
26. "Techniques for Approximating the International Temperature Scale of 1990," BIPM, Sevres, 1990.
27. T. J. Quinn i J. E. Martin, *Radiometric Measurements of the Stefan-Boltzmann Constant and Thermodynamic Temperature between -40 °C and +100 °C*, Metrologia **20** (1984), no. 4, 163.
28. J. E. Martin i et al., *A Cryogenic Radiometer for Absolute Radiometric Measurements*, Metrologia **21** (1985), no. 3, 147.
29. H. J. Jung, "Kelvin," *Units and Fundamental Constants in Physics and Chemistry / Einheiten und Fundamentalkonstanten in Physik und Chemie*, J. Bortfeld i B. Kramer (Editors), vol. a, Springer Verlag, Berlin, 1991.
30. L. A. Guildner i R. E. Edsinger, *Deviation of International Practical temperatures from Thermodynamic Temperatures in the Temperature Range from 273.16 K to 730 K*, J. Res. Nat. Bur. Stand **80** (1976), no. A, 703-738.
31. R. E. Edsinger i J. F. Schooley, *Differences between the Thermodynamic Temperature and  $t(\text{IPTS-68})$  in the Range 230 °C to 660 °C*, Metrologia **26** (1989), no. 1, 95-106.
32. H. J. Jung, *An Optical Measurement of the Deviation of International Practical Temperatures  $T_{68}$  from Thermodynamic Temperatures in the Range from 730 K to 930 K*, Metrologia **20** (1984), no. 2, 67.
33. H. J. Jung, *A Measurement of Thermodynamic Temperatures Between 683 K and 933 K by an Infrared Pyrometer*, Metrologia **23** (1986), no. 1, 19-31.
34. J. Fischer i H. J. Jung, *Determination of the Thermodynamic Temperatures of the Freezing Points of Silver and Gold by Near-Infrared Pyrometry* Metrologia **26** (1989), 245-252.
35. J. Fischer, M. DePodesta, K. Hill, M. Moldover, L. Pitre, P. Steur, O. Tamura, R. White, I. Yang, R. Rusby i M. Durieux, "Working Group 4 Report To CCT," BIPM, 2008.
36. J. Fischer, M. de Podesta, K. Hill, M. Moldover, L. Pitre, R. Rusby, P. Steur, O. Tamura, R. White i L. Wolber, *Present Estimates of the Differences Between Thermodynamic Temperatures and the ITS-90*, International Journal of Thermophysics **32**, no. 1, 12-25.
37. D. Heyer, U. Noatsch, E. Tegeler, M. Anagnostou, E. Turzo-Andras, I. Antonsen, V. Augevicius, J. Bojkovski, A. Bronnum, V. Chimenti, S. Duris, E. Filipe, S. Gaita, J. Gray, D. Head, E. Grudniewicz, J. Ivarsson, M. Kalemci, O. Kerkhof, I. Lobo, S. Nemeth, A. Pokhodun, J. Ranostaj, E. Renaot, P. Rosenkranz, M. Smid, P. Steur, A. Steiner, M. Valin, T. Veliki i T. Weckstroem,

- Intercomparison Of The Realization Of The ITS-90 At The Freezing Points Of Al And Ag Among European NMIs*, International Journal of Thermophysics **28** (2007), no. 6, 1964-1975.
38. A. Peruzzi i W. A. Bosch, *Traceable low and ultra-low temperatures in The Netherlands*, Journal of Physics: Conference Series **150** (2009), no. 1, 012036.
39. A. Peruzzi i et al., *4 He Interpolating Constant-Volume Gas Thermometry In The Range 3.0 K to 24.5561 K*, Metrologia **47**, no. 3, 325.
40. "AccessScience 2.0: Encyclopedia of Science & Technology," McGraw-Hill, 2011.
41. J. McGhee, I. A. Henderson, M. J. Korczynski i W. Kulesza, *Scientific Metrology*, A.C.G.M. Lodart S.A, Lodz, Poland, 1996.
42. P. K. Stein, *The Engineering Of Measurement Systems*, Journal of Metals **21** (1969), no. 1.
43. J. McGhee, I. A. Henderson, M. J. Korczynski i W. Kulesza, *The Sensor Effect Tetrahedron: An Extended Transducer Space*, Measurement **24** (1998), no. 4, 217-236.
44. J. McGhee, I. A. Henderson i D. Sankowskit, "Electronics And Computers In Thermal Systems: Reviewing Current Trends," vol. 13, 1991, str. 75-90.
45. J. McGhee, *Organization of Instrument Science*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
46. J. J. Connolly, T. P. Jones i J. Tapping, *Comparison Of Resistance Versus Thermodynamic Temperature Of Platinum Resistance Thermometers With The ITS-90*, Metrologia **27** (1990), no. 2, 83-88.
47. D. C. Ripple, D. R. Defibaugh, K. A. Gillis i M. R. Moldover, *Primary Acoustic Thermometry for Use up to 800 K*, TEMPMEKO '99, NMI, 1999, str. 418-423.
48. B. Lee, *Review Of The Present Status Of Optical Fiber Sensors*, OPTICAL FIBER TECHNOLOGY **9** (2003), 57-79.
49. J. McGhee, "Classification of Sensors," *Handbook of Measuring System Design*, P. Sydenham i R. Thorn (Editors), vol. 2, John Willey and Sons, 2005.
50. G. White i M. P., *Experimental Techniques in Low Temperature Physics*, Oxford University Press, Oxford, 2002.
51. D. R. White, "Calibration and Standards in Temperature Measurements," *Handbook of Measuring System Design*, R. Thorn i P. Sydenham; (Editors), John Willey and Sons, 2005.
52. HartScientific, "Bath Fluids for Constant Temperature Baths," 1998-2009 Fluke Corporation, 2009.
53. P. Dekker i E. van der Ham, *ITS-90 Scale Realization on the New Radiation Thermometer Calibration Facility at NMI VSL*, International Journal of Thermophysics **29** (2008), no. 3, 1001-1013.
54. M. Boršić, "Iskazivanje mjernih rezultata," *Inženjerski priručnik IP1: Temelji inženjerskih znanja*, I. Alfrević (Editor), vol. 1, Školska knjiga Zagreb, 1996.
55. BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP i OIML, "International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms - VIM," JGCM (Joint Committee for Guides in Metrology) 2008.
56. BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP i OIML, "Guide to the Expression of Uncertainty of measurement," JGCM (Joint Committee for Guides in Metrology) 2008.
57. EA, "EA-4/02 Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration," vol. EA 4/02, EA European co-operation for Accreditation, 1999.

58. S. Bell, "Measurement Good Practice Guide No. 11. A Beginner's Guide to Uncertainty of Measurement.," NPL (Editor), Institute of Measurement & Control, 1999.
59. H. Motulsky, "Detecting Outliers," GraphPad Software, Inc., 2002.
60. "ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method," International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 1994.
61. F. Grubbs, *Sample Criteria for Testing Outlying Observations*, Ann. Math. Statist. **21** (1950), 27-58.
62. B. Rosner, *Percentage Points for a Generalized ESD Many-Outlier Procedure*, Technometrics **25** (1983), no. 2, 165-172.
63. A. M. Djuahari, *Improving ESD Procedure for Outlier Testing*, BioPharm International **13** (2001), no. 3.
64. M. A. Djuahari, *Statistical testing for outliers: Calculating the Critical Point of Extreme Studentized Deviation Using the Beta Inverse Function*, BioPharm International **16** (2003), no. 3.
65. D. Zvizdić, L. Grgec Bermanec i T. Veliki, *Measurement Traceability of Temperature in Croatia*, KBR-Dostignuća i izazovi NDT-Achievements and Challenges: Matest 2003, STSI, Zagreb, 2003, str. 45-50.
66. D. Zvizdic, T. Veliki i L. G. Bermanec, "Examples Of Uncertainty Assessment In Comparison Calibration Of Thermocouples," *VDI Berichte*, 2003, str. 251-256.
67. G. Bonnier, E. Renaot, D. Zvizdić, L. Grgec Bermanec i T. Veliki, *Model for Uncertainty Estimation in Comparison Calibration of Thermocouples*, XVII IMEKO WORLD CONGRESS, Metrology in the 3rd Millenium, HMD, 2003, str. 1609-1615.
68. D. Zvizdić, L. Grgec-Bermanec, T. Veliki, J. Zelko i A. Jurišinac, "Realization of Temperature Scale ITS-90 in Republic of Croatia," *CROLAB-Kompetentnost laboratorija*, CROLAB, Dubrovnik, 2007.
69. G. Bonnier, M. Elgourdou, E. Renaot i D. Zvizdić, *About the Influence of Chemical Impurities on the Gallium Temperature Fixed Point*, 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science TEMPMEKO 2001 VDE Verlag GMBH, 2002, str. 483-488.
70. LPM, "CPTE05: Calibration Of Sprts At The Fixed Points -189 °C - 660 °C," HMI/LPM-FSB, 2009.
71. B. W. Mangum, P. Bloembergen, M. V. Chattle, B. Fellmuth, P. Marcarino i A. I. Pokhodun, "Optimal Realization Of The Defining Fixed Points Of The Its-90 That Are Used For Contact Thermometry," BIPM Com. Cons. Thermométrie, 2000.
72. ASL, "F18 Precision Thermometry Book: Operators Handbook, F18-14-001 Issue 5.," Automatic Systems Laboratories LTD., 2003.
73. H. Sostmann, *Fundamentals of Thermometry Part 4: Standard Thermometers, Bridges and Measurements*, Isotech Journal of Thermometry **2** (1991), no. 2.
74. N. Radman, "Diplomski rad," Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
75. S. Krizmanić, T. Veliki i D. Zvizdić, *Modeling of Transient Heat Transfer in Zinc Fixed-Point Cell*, International Journal of Thermophysics **32** (2011), no. 1, 326-336.

76. C. W. g. 3, "Uncertainty Budgets for SPRT Calibrations at the Defining Fixed Points," BIPM, CCT, Sevres, 2003.
77. A. R. Ubbelohde, *Melting and crystal structures*, Clarendon Press Oxford, 1965.
78. B. Fellmuth i K. Hill, *Estimating The Influence Of Impurities On The Freezing Point Of Tin*, *Metrologia* **43** (2006), no. 1, 71-83.
79. Widiatmo, K. H. J.V. i M. Arai, *Assessment Of High-Temperature Metal Fixed Points On The Basis Of The Continuous Freezing Method*, TEMPMEKO 2004, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, str. 239-244.
80. E. H. McLaren, *The Freezing Points Of High-Purity Metals As Precision Temperature Standards*, *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* **3** (1962), 185-198.
81. B. W. Mangum, P. Bloembergen, M. V. Chattle, B. Fellmuth, P. Marcarino i A. I. Pokhodun, "On The Influence Of Impurities On Fixed Point Temperatures," *working document of BIPM Consultative Committee on Thermometry, CCT/99-11*, Sevres, 1999.
82. G. F. Strouse, "NIST Methods Of Estimating The Impurity Uncertainty Component For ITS-90 Fixed-Point Cells From The Ar TP to the Ag FP," *working document of BIPM Consultative Committee on Thermometry*, BIPM, Sevres, 2003.
83. B. Fellmuth, J. Fischer i E. Tegeler, "Uncertainty Budgets For Characteristics Of Sprts Calibrated According To the ITS-90," *working document of BIPM Consultative Committee on Thermometry, CCT/2001-02.*, BIPM, Sevres, 2001.
84. D. C. Ripple, K. S. Gam, r. Y. Hermie, K. Hill , R. Rusby, A. Steele, P. P. M. Steur, M. Stock, G. F. Strouse i D. R. White, "Summary of Facts Relating to Isotopic Effects and the Triple Point of Water: Report of the BIPM -CCT ad hoc Task Group on the Triple Point of Water working document of BIPM Consultative Committee on Thermometry, CCT/05-07," BIPM, Sevres, 2005.
85. G. J. Bowen i R. J., *Interpolating The Isotopic Composition Of Modern Meteoric Precipitation*, *Water Resources Research* **39** (2003), no. 10.
86. J. V. Nicholas, T. D. Dransfield i D. R. White, *Isotopic Composition Of Water Used For Triple Point Of Water Cells*, *Metrologia* **33** (1996), no. 3, 265-267.
87. J. V. Nicholas, D. R. White i T. D. Dransfield, *Isotope Influences On The Triple Point Of Water And The Definition Of The Kelvin*, TEMPMEKO 1996, Levrotto and Bella, 1997, str. 57-62.
88. D. R. White i T. D. Dransfield, *Buoyancy Effects on the Temperature Realised by Triple-Point-of-Water Cells*, TEMPMEKO 2004, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, 2004, str.
89. D. R. White, *Measuring The Residual Air Pressure In Triple-Point-Of-Water Cells*, *Meas. Sci. Technol.* **15** (2004), no. N15-N16.
90. J. Ancsin, *Melting curves of H<sub>2</sub>O*, *Temperature its Measurement and Control in Science and Industry AIP*, 1982, str. 281-284.
91. J. P. Tavener i N. Davies, "The Establishment Of Its-90 Water Triple Point References To  $\pm 2$  Mk, And The Assessment Of 100 Water Triple Point Cells Made Between 2001 And 2006," *TEMPMEKO 2007*, Lake Louise, 2007.
92. E. Mendez-Lango, *A Non-Destructive Method To Evaluate The Impurity Content In Triple Point Of Water Cells*, TEMPMEKO 2001, VDE Verlag, 2002, str. 465-470.

93. G. T. Furukawa, B. W. Mangum i G. F. Strouse, *Effects Of Different Methods Of Preparation Of Ice Mantles Of Triple Point Of Water Cells On The Temporal Behaviour Of The Triple-Point Temperature* Metrologia **34** (1997), 215-233.
94. G. F. Strouse, *NIST certification of ITS-90 Fixed-point cells from 83.8058 K to 1234.93 K: Methods and Uncertainties*, TEMPMEKO 2004, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, 2004, str. 879-884.
95. V. Batagelj, J. Bojkovski, J. Drnovsek i I. Pusnik, *Influence Of SPRT Self-Heating On Measurement Uncertainty In Fixed Point Calibration And Calibration By Comparison*, Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, AIP, 2003, str. 315-320.
96. V. Batagelj i et al., *Methods Of Reducing The Uncertainty Of The Self-Heating Correction Of A Standard Platinum Resistance Thermometer In Temperature Measurements Of The Highest Accuracy*, Measurement Science and Technology **14** (2003), no. 12, 2151.
97. D. R. White, *Contribution Of Uncertainties In Resistance Measurements To Uncertainty in ITS-90*, Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, vol 7 (2003).
98. D. White, M. Ballico, D. del Campo, S. Duris, E. Filipe, A. Ivanova, A. Dogan, E. Mendez-Lango, C. Meyer, F. Pavese, A. Peruzzi, E. Renaot, S. Rudtsch i K. Yamazawa, *Uncertainties in the Realization of the SPRT Sub-ranges of the ITS-90*, International Journal of Thermophysics **28** (2007), no. 6, 1868-1881.
99. S. Rudtsch, G. Ramm, D. Heyer i R. Vollmert, *Comparison Of Test And Calibration Methods For Resistance Ratio Bridges*, Tempmeko 2004, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, 2005, str. 773-780.
100. D. R. White, *A Method For Calibrating Resistance Thermometry Bridges*, , Proc. TEMPMEKO 1996, Levrotta & Bella, 1996, str. 129-134.
101. G. F. Strouse i K. D. Hill, *Performance Assessment of resistance Ratio Bridges Used for the Calibration of SPRTs*, Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, AIP, 2003, str. 327-332.
102. F. J. Wilkins i M. J. Swan, *Precision AC/DC Resistance Standards*, Proc. IEE **117** (1970), 841-849.
103. R. J. Berry, *Analysis And Control Of Electrical Insulation Leakage In Platinum Resistance Thermometers up to 1064 °C*, Metrologia **21** (1995), 11-25.
104. R. J. Berry, *Oxidation, Stability And Insulation Characteristics Of Rosemount Standard Platinum Resistance Thermometers*, Temperature its measurement and Control in Science and Industry, AIP, 1982, str. 743-752.
105. P. Marcarino i R. Dematteis, *Calibration of SPRTs Affected By Humidity In The Subrange Between The Fixed Points Of Hg and Ga*, TEMPMEKO 1999,, NMI Van Swinden Laboratorium., 1999, str.
106. K. Zhiru i et al., *Study of the ITS-90 Non-Uniqueness For The Standard Platinum Resistance Thermometer In The Sub-Range 0 °C to 419.527 °C*, Metrologia **39** (2002), no. 2, 127.
107. D. R. White i P. Saunders, *Propagation Of Uncertainty With Calibration Equations*, Meas. Sci. & Tehnol **18** (2007), 2157-2169.
108. J. Ancsin, *Non-uniqueness of the ITS-90*, Metrologia **33** (1996), 5-17.
109. J. Ancsin i E. G. Murdock, *An Intercomparison Of Platinum Resistance Thermometers Between 0 °C and 630 °C*, Metrologia **27** (1990), 201-209.
110. K. D. Hill i D. J. Woods, *A Preliminary Assessment Of The Non-Uniqueness Of The ITS-90 In The Range 500 °C TO 660 °C As Measured With A Caesium-*

- Filled Pressure-Controlled, Heat-Pipe Furnace*, Control in Science and Industry, AIP, 1992, str. 215-219.
111. B. Fellmuth, E. Tegeler i J. Fischer, *Uncertainty Of The Characteristics Of Spts Calibrated According To The ITS-90*, TEMPMEKO 2004, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, 2005, str. 1135-1140.
112. G. T. Furukawa i G. F. Strouse, *Investigation Of The Non-Uniqueness Of The Its-90 In The Range 660 °C to 962 °C*, TEMPMEKO 2001, VDE Verlag, 2001, str. 553-558.
113. A. Peruzzi i et al., *Final Report on EUROMET.T-K7: Key Comparison Of Water Triple Point Cells*, Metrologia **46** (2009), no. 1A, 03001.
114. J. Bojkovski, T. Veliki, J. Drnovsek i D. Zvizdic, *Bilateral Comparison of Mercury and Gallium Fixed-points Cells Using Standard Platinum Resistance Thermometer*, International Journal of Thermophysics **32** (2011), no. 7-8, 1544 - 1552.
115. D. Janko, B. Jovan i I. Pusnik, *Reduction Of Uncertainties In Temperature Calibrations By Comparison*, Meas. Sci. Technol. **9** (1998), no. 11, 1907.
116. J. Drnovšek, J. Bojkovski i I. Pušnik, *Analysis and Modeling of Equalizing Blocks*, Instrumentation Science & Technology **26** (1998), no. 5, 491 - 501.
117. J. Drnovsek, J. Bojkovski i I. Pusnik, *A General Procedure For Evaluation Of Calibration Baths In Precision Temperature Measurements*, Instrumentation and Measurement Technology, 1998, str. 1370 - 1372.
118. LPM, "CPT09: Calibration Of Calibration Baths And Furnaces," HMI/LPM-FSB, 2009.
119. A. Merlone, R. Dematteis i P. Marcarino, *Gas-Controlled Heat Pipes for Accurate Liquid-Vapor Transition Measurements*, International Journal of Thermophysics **24** (2003), no. 3, 695-712.
120. P. Marcarino i A. Merlone, *Gas-Controlled Heat-Pipes For Accurate Temperature Measurements*, Applied Thermal Engineering **23** (2003), no. 9, 1145-1152.
121. A. Merlone, P. Marcarino, R. Dematteis, E. Renaot, M. Elgourdou i G. Bonnier, *Liquid-Vapor Transitions in Mercury and Sodium Gas-Controlled Heat-Pipes*, Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry **7** (2002), 957-962.
122. D. A. Reay i P. A. Kew, *Heat Pipes: Design and Applications*, Elsevier, London, 2006.
123. D. Zvizdic i T. Veliki, *Multi-Entrance Fixed Points As an Alternative To The Equalizing Block*, International Journal of Thermophysics **29** (2008), no. 5, 1808-1816.